

NEUE SALZKRYOSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN ISOPOLYMOPLYBDATLÖSUNGEN
IM GLAUBERSALZ-EIS-EUTEKTIKUM

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus Wegener

aus Berlin

D 188

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

NEUE SALZKRYOSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN ISOPOLYMOBYDÄTLÖSUNGEN
IM GLAUBERSALZ-EIS-EUTEKTIKUM

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus Wegener

aus Berlin

D 188

1. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr
2. Gutachter : Prof. Dr. W. Schulze



Tag der mündlichen Prüfung : 23. Juli 1964

Tag der Promotion: 16. DEZ. 1964

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
II. <u>Die verwendete Meßanordnung</u>	6
1. Grundlagen der Salzkryoskopie	6
2. Kryoskopische Meßmethoden	8
A. Aufnahme von Aufschmelz- bzw. Erstarrungskurven	8
B. Gleichgewichtsmethode	9
C. Anwendung von Thermistoren in der Kryoskopie	9
3. Beschreibung der Meßapparatur	11
A. Meßgefäß und Rührmechanismus	11
B. Auswahl des Thermistors	14
C. Aufbau der Meßbrücke	15
D. Aufnahme einer Aufschmelzkurve	17
4. Eichung des Thermistors	19
A. Ermittlung der Eichfunktion des Thermistors	19
B. Die Genauigkeit der Eichung	22
III. <u>Messungen an Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation</u>	24
1. Glaubersalz-Eis-Eutektikum	24
A. Physikalische Daten des Glaubersalz-Eis-Eutektikums	24
B. Bereitung der Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation	25
C. Ausführung der Messungen	25
D. Auswertung der Messungen	28
1. Berechnung der kryoskopischen Konstanten K für endliche Konzentrationen	28
2. Berücksichtigung der kryoskopischen Wirksamkeit der Wasserstoffionen	29
3. Ermittlung der kryoskopischen Konstanten K_0' und des mittleren Kondensationsgrads p	31
4. Die Genauigkeit der Messungen	32
E. Messungen unter Zugabe von Phosphationen	33
2. Messungen in anderen salzkryoskopischen Lösungsmitteln	36
A. Glaubersalzschnmelze	36
B. Natriumnitrat- bzw. Natriumchlorid-Eis-Eutektikum	38
IV. <u>Diskussion der Meßergebnisse</u>	40
V. <u>Zusammenfassung</u>	46
VI. <u>Tabellenanhang und Literaturhinweise</u>	48

I. Einleitung und Problemstellung

Beim Ansäuern einer alkalischen oder neutralen Natrium-molybdatlösung beginnen die MoO_4^{2-} -Ionen zu Polymolybdatationen der Form $\text{Mo}_p\text{O}_y^{z-}$, den sogenannten Isopolyanionen des Molybdäns zu kondensieren. Obwohl das Gebiet der Isopolysäuren schon seit etwa hundert Jahren Gegenstand der chemischen Forschung ist, konnten Struktur und Größe der Polymolybdatationen bis jetzt noch nicht restlos geklärt werden.

Aus angesäuerten Molybdatlösungen lassen sich kristallisierte Isopolymolybdate darstellen¹⁾, zu deren Klassifizierung meist das analytisch gefundene Base-Säure-Verhältnis benutzt wird. Zur Beschreibung der gelösten Isopolymolybdatationen werden oft die Bezeichnungen Di-, Tri-, Hexamolybdat usw. herangezogen, wobei die griechische Zahl den Wert p in der allgemeinen Formulierung $\text{Mo}_p\text{O}_y^{z-}$ angeben soll. Der Wert p wird als Kondensationsgrad bezeichnet.

Um den Lösungszustand eines Isopolymolybdat zu charakterisieren, verwendet man den von Lindqvist²⁾ eingeführten Begriff der "Azidifikation". Unter Azidifikation x versteht man die Zahl der Äquivalente an potentiellen H^+ -Ionen, die zu einem Mol gelöster MoO_4^{2-} -Ionen zugesetzt werden.

Untersuchungen zur Ermittlung der Ionengröße der Isopolymolybdatationen wurden zuerst von G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven³⁾ mit Hilfe der Diffusionsmethode und von E. Dar-mois⁴⁾ und J. Byé⁵⁾ mit Hilfe der Salzkryoskopie durchgeführt.

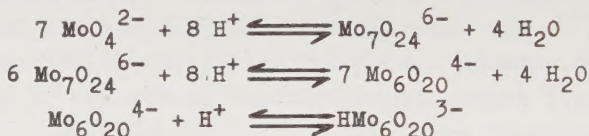
Bei seinen salzkryoskopischen Untersuchungen angesäuerter etwa 1-molarer (1 Mol MoO_4^{2-} pro Liter) Molybdatlösungen fand Byé, daß die Kondensation der Molybdatationen in der Lösung bei einer Azidifikation von $x = 1,14$ ($p_{\text{H}} = 5$) mit einem mittleren Kondensationsgrad von $p = 7$ ihr Maximum hat. Beim Ansäuern auf die Azidifikation $x = 1,5$ ($p_{\text{H}} = 3$) ging der Wert auf $p = 6$ zurück. Bei noch stärkerem Ansäuern, etwa auf die Azidifikation

$x = 1,8$, wurde der Kondensationsgrad immer kleiner.

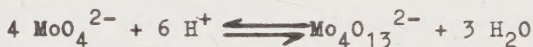
Ferner stellte Byé eine Konzentrationsabhängigkeit der Kondensationsvorgänge fest. Für verdünntere etwa 0,2-molare Molybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,5$ ergab sich bei seinen Messungen nur ein Kondensationsgrad von $p = 4$.

Auf Grund dieser Untersuchungen formulierte Byé für die Kondensationsvorgänge, die sich in angesäuerten Molybdatlösungen verschiedener Konzentration abspielen, folgende Reaktionsgleichungen:

Für konzentriertere etwa 1-molare Lösungen:



Für verdünntere etwa 0,2-molare Lösungen:



Zweifel an dieser Deutung der salzkryoskopischen Meßergebnisse Byé's tauchten erstmals auf, als Lindqvist⁶⁾ durch Röntgenstrukturuntersuchungen des Ammoniummetamolybdats feststellte, daß dessen Elementarzelle Oktamolybdationen, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ enthält. Das sogenannte Ammoniummetamolybdat wird aus einer angesäuerten Molybdatlösung der Azidifikation $x = 1,5$ dargestellt, in welcher Byé mittels der salzkryoskopischen Methode einen mittleren Kondensationsgrad von $p = 6$ ermittelt hatte.

Nach Lindqvist existieren im Azidifikationsbereich $x = 1$ bis 1,5 in konzentrierten Molybdatlösungen als einzige Teilchen ein Hepta- und ein Oktamolybdat. Über andere Azidifikationsbereiche macht er keine Aussagen. Die Existenz eines Tetramolybdats und eines Hexamolybdats hält Lindqvist aus räumlichen Gründen für unwahrscheinlich.

Auf Grund von Kristallisationsversuchen an Isopolymolybdatlösungen⁷⁾ und durch Analyse der erhaltenen kristallisierten Isopolymolybdate, sowie durch konduktometrische Titrationen von Molybdatlösungen mit Mineralsäuren⁸⁾ scheint die Existenz eines Heptamolybdats gesichert zu sein.

In Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,5$ jedoch besteht nach der Auffassung von Ch. Thieme⁷⁾ ein Konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen den Ionen $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$,

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ und $\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$.

Der Beweis für die Existenz des letzteren wurde von Thie-me im Rahmen seiner Untersuchungen über die Bildung einer Heteropolyverbindung zwischen Methylrot und diesem Dodekamolyb-dation erbracht.

Es sind inzwischen noch eine Reihe weiterer Arbeiten er-schienen, die Byé's Deutung zum Teil bestätigen, zum Teil aber widerlegen⁹⁾.

Bei der Diskussion der salzkryoskopischen Untersuchungen Byé's und deren Deutung erheben sich, von den Ergebnissen der Untersuchungen anderer Autoren einmal abgesehen, sofort fol-gende Zweifel:

Byé gelangt zur Annahme eines Tetramolybdats, indem er die für Isopolymolybdatlösungen geringerer Mo-Konzentration erhal-tene stark gekrümmte Kurve $K = f(c)$ (Vergl. Kapitel II,1) ein-fach auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert, ohne den Verlauf dieser gekrümmten Kurve bei sehr kleinen Mo-Konzentrationen überhaupt zu kennen (Vergl. Kapitel III,2A). Der auf Grund ei-ner derartigen Extrapolation ermittelte Wert K'_0 der kryoskopi-schen Konstante, der allein eine Berechnung des Kondensations-grads erlaubt, kann zu keinem richtigen Ergebnis führen. Schon die Annahme, es liege hier bei geringeren Konzentrationen nur ein einziges, nämlich tetrameres Teilchen in der Lösung vor, ist nicht exakt. Die starke Krümmung der Kurve $K = f(c)$ läßt vielmehr den Schluß zu, daß es sich hier um ein Gleichgewicht zwischen mehreren Teilchen handelt. Wahrscheinlich beginnen hier höher kondensierte Isopolymolybdatationen in Monomolybdat-ionen zu dissoziieren.

Um hier eventuell zu einer exakten Aussage zu gelangen, müßte man Messungen bei viel kleineren Mo-Konzentrationen durchführen, was jedoch mittels des Beckmannthermometers nicht möglich ist.

Weiterhin scheint die von Byé gefundene Abnahme des mitt-leren Kondensationsgrads in einer Isopolymolybdatlösung beim Ansäuern über die Azidifikation $x = 1,14$ hinaus unwahrschein-lich. Sie steht im Widerspruch zu der Erfahrung, derzufolge in einem Isopolysäuresystem der Kondensationsgrad mit steigen-der H^+ -Ionenkonzentration zunimmt, was G.Jander, K.F.Jahr und W. Heukeshoven schon bei ihren Diffusionsmessungen erkannt hat-

ten. Sie postulierten die Existenz von Dodeka- und Ikositetramolybdationen in stärker sauren Lösungen.

Wahrscheinlich wurde bei Byé's Messungen die von den H^+ -Ionen herrührende Gefrierpunktserniedrigung der angesäuerten Molybdatlösung falsch oder garnicht berücksichtigt.

Eine Isopolymolybdatlösung der Azidifikation $x = 1,7$ z.B. hat einen p_H von etwa 2,4. Eine Lösung dieser H^+ -Ionenkonzentration zeigt, wie eine einfache Messung beweist, eine erhebliche Gefrierpunktserniedrigung, die bei fehlender oder unzureichender Berücksichtigung zu falschen Aussagen über den Kondensationsgrad der Isopolymolybdationen in der Lösung führen muß.

Gegen den Wert der Aussagen der Salzkryoskopie, also der Kryoskopie in sogenannten "Salzschmelzen", z. B. der Glaubersalzschmelze (wie sie Byé bei seinen Messungen verwendete), wird bisweilen die hohe Ionenstärke in den als kryoskopisches Lösungsmittel benutzten konzentrierten Salzlösungen angeführt. Es wird darauf verwiesen, daß die Verhältnisse in derart konzentrierten Salzlösungen infolge der hohen Ionenstärke nicht denen in verdünnten wäßrigen Lösungen entsprechen.

Dieses Einwandes wegen und besonders wegen der oben diskutierten Zweifel an der Verwendbarkeit der Messungen Byé's und wegen der Widersprüche, die sich im Vergleich mit den Untersuchungen anderer Autoren ergeben, erscheint es notwendig, neue kryoskopische Ionengewichtsbestimmungen an Isopolymolybdatlösungen durchzuführen.

Da die Salzkryoskopie vor der Kryoskopie in reinen Lösungsmitteln wesentliche Vorteile besitzt, die im nächsten Kapitel kurz erläutert werden sollen, wird an der salzkryoskopischen Methode festgehalten. Die Messungen sollen jedoch nicht in der Glaubersalzschmelze, sondern im Glaubersalz-Eis-Eutektikum durchgeführt werden. Im Glaubersalz-Eis-Eutektikum ist die Ionenstärke zehnmal geringer als in der Glaubersalzschmelze. Die Verhältnisse sind hier denen verdünnter Salzlösungen ähnlicher.

Die Brauchbarkeit dieses Eutektikums für kryoskopische Untersuchungen wurde bereits bewiesen¹⁰⁾.

Um genaue Messungen bei genügend kleinen Mo-Konzentrationen zu ermöglichen, wird eine von H. Ressel entwickelte Meßan-

ordnung verwendet, die Temperaturmessungen mit Hilfe von Halbleiterwiderständen benutzt^{11) 10)}.

Dieses Prinzip der Temperaturmessung erlaubt Messungen bei zehnmal kleineren Konzentrationen als die Verwendung des Beckmannthermometers.

Es sollen die Existenz eines von Byé postulierten Tetramolybdats in Isopolymolybdatlösungen geringerer Mo-Konzentration und besonders die von Byé gefundene, aber unwahrscheinliche Abnahme des mittleren Kondensationsgrads der Isopolymolybdatationen beim Ansäuern über die Azidifikation $x = 1,14$ hinaus, geprüft werden.

II. Die verwendete Meßanordnung

1. Grundlagen der Salzkryoskopie

Ebenso wie die Schmelzpunkte reiner Lösungsmittel erleiden die Schmelzpunkte von Salzhydraten und Kryohydraten¹²⁾ bei Fremdionenzusatz eine Schmelzpunktserniedrigung ΔT , die dem 2. Raoult'schen Gesetz

$$\Delta T = K \cdot c \quad 1)$$

gehört¹³⁾. Hierin bedeutet c die Konzentration des Fremdstoffes in Mol pro 1000 g Lösungsmittel. Der Proportionalitätsfaktor K wird als molare Gefrierpunktserniedrigung oder als kryoskopische Konstante bezeichnet.

Die kryoskopische Methode, die derartige Fixpunktssysteme, in denen gesättigte, wäßrige Salzlösungen mit fester Phase (Salzhydrat bzw. Salzhydrat und Eis) im Gleichgewicht stehen, zur Ionengewichtsbestimmung benutzt, heißt Salzkryoskopie.

Die Salzkryoskopie hat gegenüber der Kryoskopie in reinen Lösungsmitteln zwei große Vorteile.

Es sind in salzkryoskopischen Lösungsmitteln nur lösungsmittelfremde Ionen kryoskopisch wirksam. Daher ist bei der Untersuchung von Polyanionen die Salzkryoskopie der Kryoskopie in reinen Lösungsmitteln überlegen, weil man durch geeignete Auswahl des Kations nur das Polyanion kryoskopisch wirksam werden lassen kann.

Weiterhin stellt eine salzkryoskopische Lösung ein Medium relativ hoher Ionenstärke dar, die durch Fremdionenzusatz nur unwesentlich verändert wird. Dies bedingt ein weitgehend ideales Verhalten der Lösung. Für die Auswertung kryoskopischer Messungen ist das aus folgendem Grund vorteilhaft:

Das 2. Raoult'sche Gesetz gilt streng nur für unendlich verdünnte Lösungen, so daß es exakt formuliert lauten muß:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{c} = K_0 \cdot i \cdot c = K'_0 \cdot c \quad 2)$$

Nur bei unendlich verdünnten Lösungen besitzt K für jedes kryoskopische Lösungsmittel unabhängig von der Art des gelösten Fremdstoffs einen konstanten charakteristischen Wert K_0 .

Bei endlichen Konzentrationen ist K konzentrationsabhängig. Aussagen über die Teilchenzahl i, d.h. über den mittleren Kondensationsgrad der Fremdteilchen in der Lösung, können nur mit Hilfe von K_0 bzw. K'_0 gemacht werden.

K_0 des reinen kryoskopischen Lösungsmittels kann nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$K_0 = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot L} \quad 3)$$

berechnet werden. Hierin bedeuten R die allgemeine Gaskonstante, T_0 die absolute Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels und L seine spezifische Schmelzwärme.

Die experimentelle Bestimmung von K_0 bzw. K'_0 erfolgt durch die Ermittlung der Funktion $K = f(c)$ (Messung von ΔT bei endlichen Fremdstoffkonzentrationen c, Berechnung von K nach Gleichung 1)) und graphischer Extrapolation der gefundenen Funktion $K = f(c)$ auf die Konzentration $c = 0$.

Bei der Verwendung eines reinen Lösungsmittels als kryoskopisches Medium ergibt die graphische Darstellung der Funktion $K = f(c)$ infolge des nicht idealen Verhaltens der Lösung mehr oder weniger stark gekrümmte Kurven, die eine Extrapolation auf die Konzentration $c = 0$ sehr erschweren oder unmöglich machen. Bei der Verwendung von gesättigten Salzlösungen als kryoskopisches Lösungsmittel ist die Funktion $K = f(c)$ infolge idealen Verhaltens der Lösung¹⁴⁾ jedoch linear. Eine Extrapolation auf $c = 0$ kann mit großer Genauigkeit vorgenommen werden.

Ist K_0 die kryoskopische Konstante des kryoskopischen Lösungsmittels bei der Fremdteilchenzahl $i = 1$, K'_0 die durch Messung von ΔT bei den Fremdionenkonzentrationen c und anschließender graphischer Extrapolation der erhaltenen Funktion $K = f(c)$ auf $c = 0$ ermittelte Konstante bei Zusatz der zu untersuchenden Fremdschubstanz, so ergibt sich im Falle eines Poly-anions dessen Kondensationsgrad p nach

$$p = \frac{1}{i} = \frac{K_0}{K'_0} \quad 4)$$

2. Kryoskopische Meßmethoden

Ziel einer kryoskopischen Untersuchung ist die Bestimmung der kryoskopischen Konstanten K_0 bzw. K'_0 durch Extrapolation der graphischen Darstellung der Funktion $K = f(c)$ auf die Konzentration $c = 0$. Zur Berechnung der K -Werte aus der Gleichung $K = \frac{\Delta T}{c}$ müssen die Gefrierpunktserniedrigungen ΔT bei den Konzentrationen c gemessen werden.

Die Messung von T und c kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen. Es können Aufschmelz- bzw. Erstarrungskurven aufgenommen, oder es kann die "Gleichgewichtsmethode" angewendet werden.

A. Aufnahme von Aufschmelz- bzw. Erstarrungskurven

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur T einer kryoskopischen Lösung bekannter Fremdstoffkonzentration c muß eine Temperatur-Zeit-Kurve des Aufschmelz- bzw. Erstarrungsvorgangs aufgenommen werden, da sich während dieser Vorgänge die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung laufend ändern.

Als Schmelzpunkt wird diejenige Temperatur bezeichnet, bei welcher der letzte bzw. der erste Kristall der festen Phase bzw. des Eutektikums im thermischen Gleichgewicht mit der flüssigen Phase steht.

Durch graphische Extrapolation der beiden Kurvenäste einer Aufschmelz- bzw. Erstarrungskurve kann dieser Gleichgewichtspunkt (Schmelzpunkt) genau bestimmt werden. Bei dieser Gleichgewichtstemperatur entspricht die Fremdstoffkonzentration c in der Lösung der durch Einwaage von Fremdstoffsubstanz und Lösungsmittel hergestellten.

Ist T_0 die Schmelztemperatur des reinen kryoskopischen Lösungsmittels, so ergibt sich die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung bei der durch Einwaage hergestellten Fremdstoffkonzentration c zu $\Delta T = T_0 - T$.

Bei der Aufnahme von Erstarrungskurven macht sich die

meist auftretende Neigung der flüssigen Phase zur Unterkühlung störend bemerkbar. Im Augenblick der Kristallisation entsteht nicht nur ein Kristallkeim, sondern eine erhebliche Menge an fester Phase. Hier wird eine Korrektur der Konzentration nötig, die bei der Aufnahme von Aufschmelzkurven entfällt.

Der große Vorteil dieser Methode vor der "Gleichgewichtsmethode" liegt in der Möglichkeit, die Fremdstoffkonzentration c direkt aus der Einwaage berechnen zu können.

Etwaige systematische Fehler bei der Gleichgewichtstemperatureinstellung, z.B. durch Wärmeleitung von außen, eliminieren sich bei dieser Methode, da der Schmelzpunkt T_0 des reinen und der Schmelzpunkt T des mit Fremdschmelzsubstanz versetzten kryoskopischen Lösungsmittels unter gleichen Bedingungen bestimmt werden.

B. Gleichgewichtsmethode¹¹⁾

Bei der Gleichgewichtsmethode wird in einem adiabatisch abgeschlossenen reinen kryoskopischen Lösungsmittel eine genügende Menge an fester Phase erzeugt und die Gleichgewichtstemperatur T_0 gemessen. Dann wird unter möglichst adiabatischen Bedingungen die Fremdschmelzsubstanz hinzugegeben und die sich neu einstellende Gleichgewichtstemperatur T gemessen. ΔT ergibt sich so direkt in einer Messung. Die Genauigkeit dieser Methode ist etwas größer als die der ersteren.

Der große Nachteil der Gleichgewichtsmethode liegt in der Tatsache, daß die Konzentration des Fremdstoffes im Zeitpunkt des Temperaturgleichgewichts nicht bekannt ist. Man muß vielmehr im Temperaturgleichgewicht flüssige Phase entnehmen, und darin die Fremdstoffkonzentration c analytisch ermitteln.

In der vorliegenden Arbeit werden daher Aufschmelzkurven aufgenommen.

C. Anwendung von Thermistoren in der Kryoskopie

Alle Messungen der Schmelztemperaturen T_0 bzw. T werden bei den hier beschriebenen Untersuchungen nicht mit dem Beckmannthermometer, sondern mit Hilfe von Thermistoren^{11) 15)} vorgenommen. Thermistoren (thermally sensitive resistors) sind

Halbleiterwiderstände aus Oxid-Keramik mit negativem Temperaturcoeffizienten (NTC).

Ist ein Thermistor einmal geeicht worden, d.h., ist für ihn die Funktion $R \text{ (Ohm)} = f(T)$ bekannt, so kann für jeden gemessenen Wert R (in Ohm) seines Widerstandes die zugehörige, in der nächsten Umgebung des Thermistors herrschende Temperatur T angegeben werden. Die Temperaturmessungen werden also auf Messungen des elektrischen Widerstandes zurückgeführt. Anstelle der Temperaturen T_0 bzw. T werden die Widerstände R_0 bzw. R des Thermistors gemessen. Die Temperatur-Zeit-Kurven können daher automatisch mit Hilfe eines Kompensationsschreibers aufgenommen werden. Die zeitraubende umständliche Aufnahme dieser Kurven mittels des Beckmannthermometers entfällt also.

Weiterhin erlaubt das Prinzip der Temperaturmessung mit Hilfe von Thermistoren anstelle des Beckmannthermometers eine mindestens zehnmal genauere Temperaturmessung.

Es können Gefrierpunkterniedrigungen von mindestens $0,02^\circ\text{C}$ bei einem relativen Fehler von nur 2%, bezogen auf die gemessene Temperaturdifferenz, gemessen werden.

Dies bedeutet, daß auch Messungen an Lösungen von zehnmal kleinerer Konzentration, nämlich bis herunter zu einer Konzentration von etwa 0,01 Mol pro 1000 g Lösungsmittel vorgenommen werden können. Messungen an Lösungen sehr kleiner Fremdstoffkonzentration werden ja in der vorliegenden Arbeit angestrebt.

Die mit Hilfe des Beckmannthermometers bei vertretbarer Fehlergrenze von etwa 2% noch meßbare Temperaturdifferenz beträgt dagegen etwa $0,2^\circ\text{C}$. Dies entspricht einer Fremdstoffkonzentration von ca. 0,1 Mol pro 1000 g Lösungsmittel.

3. Beschreibung der Meßapparatur

A. Meßgefäß und Rührmechanismus

Die verwendete Meßapparatur besteht im wesentlichen aus

dem kryoskopischen Meßgefäß, in das der Thermistor als Temperaturfühler und der Rührmechanismus hineinragen, sowie der elektrischen Schaltung, mit der der Widerstand des Thermistors gemessen wird. Das Meßgefäß hängt, über einen Verschlussmechanismus mit dem als Rührvorrichtung benutzten Vibrationsmischer fest verbunden, an einem Stativ, und kann zur

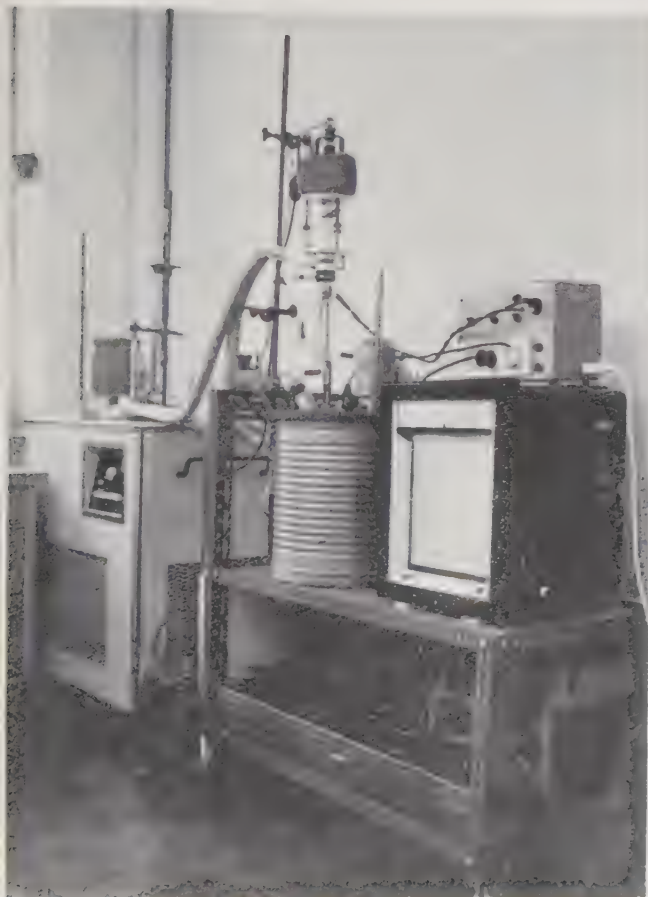


Abbildung I. Die Meßapparatur

Aufnahme der Aufschmelzkurven in einen Thermostaten versenkt

werden. Die gesamte Apparatur ist auf einem Rollwagen montiert (Abbildung I).

Die Abbildung II zeigt das aus Glas gefertigte kryoskopische Meßgefäß zusammen mit seinem Verschlußmechanismus und dem Vibrationsmischer, im Querschnitt gesehen. Der Meßraum ME, in dem sich die den Thermistor umspülende kryoskopische Lösung be-

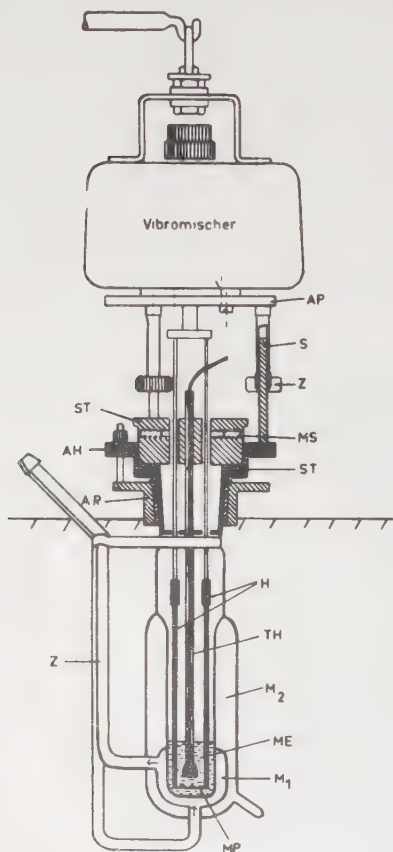


Abbildung II. Meßgefäß und Verschlußmechanismus im Querschnitt gesehen.

findet, ist von einem Mantel M_1 mit den Zuleitungsrohren Z umgeben. Durch diesen Mantel wird zum Ausfrieren der festen Phase des kryoskopischen Lösungsmittels mit Hilfe eines Gebläses kalte Luft geblasen. Der Mantel M_1 reicht nur bis etwa 0,5 cm unterhalb der Oberfläche der Meßlösung, um ein Absetzen der festen Phase oberhalb des Flüssigkeitsniveaus zu vermeiden. Meßraum ME und Mantel M_1 sind zur Wärmeisolierung von einem zweiten

hochevakuierten Mantel M_2 umgeben. Die Enden der Zuleitungsrohre Z sind mit Normalschliffen versehen, an welche die gut isolierten Gebläseschläuche angesetzt werden. Zur Aufnahme der Auf-

schmelzkurven werden die Gebläseschläuche nach Ausfrieren der festen Phase abgenommen, und der Mantel M_1 wird mittels einer Ölpumpe über einen Dreiwegeschliffhahn evakuiert.

Die doppelte Evakuierung ist wegen der relativ geringen Menge an kryoskopischem Lösungsmittel (ca. 24 ml) besonders bei Schmelztemperaturen unter 0°C zur Erreichung eines gleichmäßigen, nicht zu starken Wärmeübergangs erforderlich.

Das Gebläse ist aus einem Kunststoffgehäuse und einem Staubsaugermotor konstruiert. Es trägt am Luftaustritt eine Kupferrohrspirale, die in die Thermostatenflüssigkeit eines Kälte-Thermostaten eintaucht. In der Spirale wird die Gebläseluft auf die zum Ausfrieren des kryoskopischen Eutektikums notwendige tiefe Temperatur gebracht, die mittels eines im Gebläseschlauch angebrachten Thermometers kontrolliert werden kann. Anstelle des Gebläses kann auch Preßluft verwendet werden.

Das am oberen Ende mit einem Normalschliff (NS 45) versehene Meßgefäß wird von unten in einen dem Gefäßschliff angepaßten Kunststoffstopfen ST eingesetzt. Der Kunststoffstopfen ist in der Aluminiumhalterung AH eingeschraubt. Das Meßgefäß wird mittels eines um seinen Hals gelegten auseinanderschraubbaren Aluminiumringes AR, der über einen Bajonettverschluß in der Aluminiumhalterung AH verankert ist, gehalten. Die Verbindung zwischen der Aluminiumhalterung AH und der am unteren Rand des Vibrationsmischers angeschraubten Aluminiumplatte AP wird durch drei leicht verstellbare Stiftführungen S hergestellt, deren Enden zur Fixierung als Spannzangen Z ausgebildet sind. Auf diese Weise ist die Gefäßhalterung gegen den Vibrationsmischer verschiebbar.

Der Kunststoffstopfen ST des Meßgefäßes weist vier Bohrungen auf. Durch die zentrische Bohrung ragt das den Thermistor enthaltende Glasrohr TH in den Meßraum ME. Zwei exzentrische Bohrungen nehmen die Halterungen H der aus chemisch widerstandsfähigem Metall gefertigten Mischerplatte MP auf. Die Halterungen der Mischerplatte bestehen oben aus Metall und unten zur Wärmeisolierung aus Kunststoff.

Die vierte Bohrung enthält ein kurzes Glasrohr (in der Zeichnung nicht gezeigt), durch das Glaubersalzkristalle zur Impfung der Lösung eingetragen werden können. Glasrohr und Thermistorrohr werden durch die Madenschrauben MS gehalten.

Die Rührintensität des Vibrationsmischers wird mittels eines zwischen Wicklung und Netz geschalteten Drehtransformators geregelt.

Die Verwendung eines Vibrationsmischers als Rührmechanismus gewährleistet eine kräftige, gleichmäßige Umspülung des Thermistorrohrs. Dies ist für die Brauchbarkeit der angewendeten Meßmethode von großer Wichtigkeit.

Der Thermostat, in den das Meßgefäß zur Aufnahme der Aufschmelzkurven versenkt wird, ist zur guten Wärmeisolierung im wesentlichen aus Vinidurkunststoff konstruiert. Er wird mit der Kühlflüssigkeit des Kälte-Thermostaten, in dem sich auch die Kupferspirale des Gebläses befindet, gekühlt. Seine Temperaturregelung erfolgt mittels eines durch ein elektronisches Relais gesteuerten Kontaktthermometers.

B. Auswahl des Thermistors

Der Thermistor besteht aus einem stecknadelkopfgroßen Ferritkristall mit Spinellstruktur der Firma Philips-Valvo (Zwergetype), an dem dünne Pt-Ir-Drähte zur Stromleitung angebracht sind. Kristall und Stromzuleitungsdrähte sind in einem Glasröhrchen eingeschmolzen. Dieses Glasröhrchen befindet sich in einem 30 cm langen Glasrohr von ca. 6,5 mm Durchmesser, das am unteren Ende, an dem sich der Thermistor befindet, kugelförmig erweitert ist. Die Kugel ist mit Quecksilber gefüllt, in das die Thermistorperle hineintaucht. Auf diese Weise wird der die Temperatur praktisch trägheitslos anzeigende Thermistor etwas träger gemacht, was eine Glättung der Temperatur-Zeit-Kurve zur Folge hat.

Durch den Schaft des Glasrohrs, das mittels einer Madenschraube nach oben und unten gut verschiebbar im Verschlußstopfen ST gehalten wird, werden die Stromzuleitungsdrähte von der Meßbrücke zum Thermistor geführt und an dessen Stromzuleitungen angelötet.

Auf diese Weise kann die Thermistor-Quecksilberkugel derart in den Meßraum eingeführt werden, daß sie allseits von der kryoskopischen Lösung gut umspült wird.

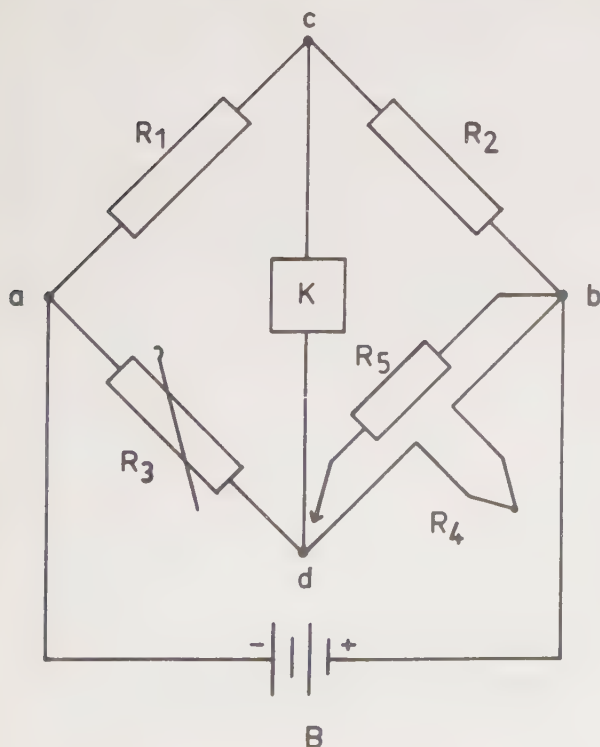
Der Widerstand des Thermistors muß den Temperaturen, bei denen gemessen werden soll, angepaßt werden. Einerseits darf

seine Temperaturmeßempfindlichkeit nicht zu gering sein (nicht zu hoher Widerstand), andererseits darf die durch Belastung während der Messung im Thermistor auftretende Stromwärme nicht zu groß werden (nicht zu geringer Widerstand).

In der beschriebenen Meßanordnung wird ein Thermistor mit einem Widerstand von ca. 1600 Ohm bei 25°C verwendet, der wie seine Kennlinie (Strom-Spannungskurve) erkennen läßt, den gestellten Anforderungen gerecht wird. Die während der Messung auftretende Belastung des Thermistors (bei 8 Volt Brückenklemspannung) ist geringer als 0,005 Watt, liegt also noch im geradlinigen Kennlinienbereich des Thermistors¹¹⁾. Eine Verfälschung der Meßwerte durch diese geringe auftretende Stromwärme braucht also nicht befürchtet zu werden.

C. Aufbau der Meßbrücke

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand des Thermi-



sors wird in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung gemessen, wie sie die Abbildung III zeigt.

R_1 und R_2 sind Präzisionswiderstände von je 1000 Ohm. Sie sollen den Brückenwiderständen R_3 und R_4 größenordnungsmäßig angepaßt sein. Der Thermistor ist als Brückenwiderstand R_4 geschaltet. Den

Abbildung III.
Die Meßbrücke.

Brückenwiderstand R_3 stellt eine Präzisionskurbeldekade dar, die, auf sieben Dekaden verteilt, einen Widerstand von 0,01 bis 122 222,22 Ohm genau einzustellen gestattet. Mittels dieser Kurbeldekade wird die Brücke bei einer durch eine Temperaturänderung hervorgerufenen Änderung des Thermistorwiderstandes R_4 wieder ins Gleichgewicht gebracht. Der Widerstand R_5 (600 Ohm) dient zur Kurzschaltung des Thermistorwiderstandes bei der Prü-

fung der Batteriespannung auf Konstanz. Die Widerstände R_1, R_2 und R_5 sind in einer geerdeten Blechbüchse untergebracht. Alle Zuleitungsdrähte der Brückenschaltung bestehen aus metallumspinnem Kupferdraht und sind geerdet.

Die Brücke wird durch die Batterie B (8 Volt) gespeist. Die Batterie besteht aus zwei hintereinander geschalteten Bleiakkumulatoren hoher Kapazität (je 45 Amperestunden) von je 4 Volt Spannung. Die Konstanz der Speisespannung ist von großer Bedeutung, denn die an den Brückenpunkten c-d auftretende Spannungsdifferenz ist bei gleichbleibender Brückenverstimmung der Speisespannung direkt proportional. Die Konstanz der Speisespannung läßt sich durch Kurzschalten des Thermistors mit Hilfe des Widerstandes

R_5 auf dem Kompensations-

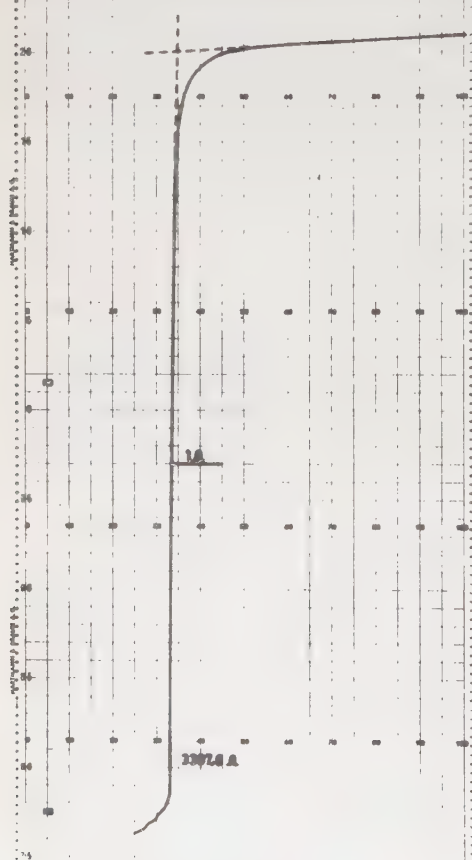


Abbildung IV. Aufschmelzkurve des reinen Glaubersalz-Eis-Eutektikums.

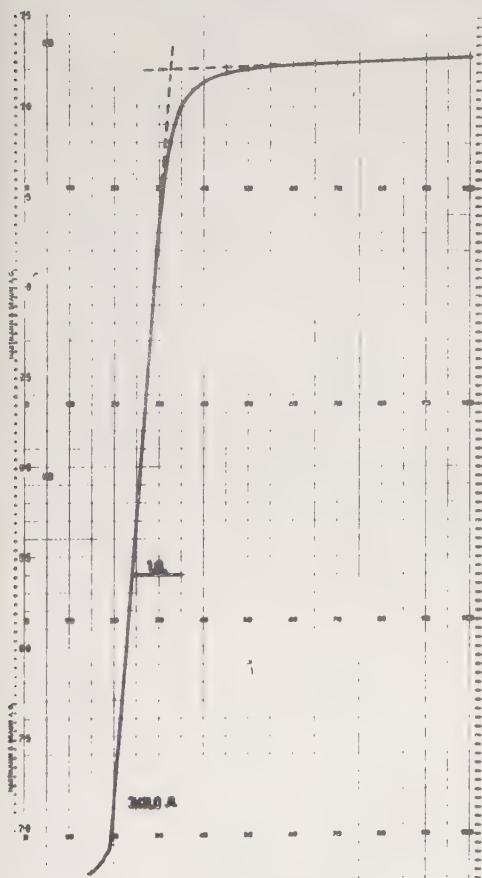
schreiber kontrollieren. Sie ist hinreichend gut. Die Akkumulatoren der Batterie werden nach der Ladung um ca. $1/4$ ihrer Kapazität entladen. Auf diese Weise wird erreicht, daß der Meß-

strom im horizontalen Bereich der Entladekurve entnommen wird.

Als Nullinstrument dient ein Kompensationsschreiber der Firma Hartmann und Braun mit einem Verstärker Typ H bis zu 10 KOhm Eingangsimpedanz. Der Gesamtausschlag des Schreibers über die ganze Papierbreite von 100 Skalenteilen entspricht einer Verstimmung der Brücke um 5 mV.

D. Aufnahme einer Aufschmelzkurve

Soll eine Aufschmelzkurve aufgenommen werden, so wird der



Thermistor in die Brücke geschaltet und diese mittels der Kurbeldekade so weit ins Gleichgewicht gebracht, daß der Schreibarm des Kompensationsschreibers im linken Drittel der Papierbreite des Schreibers steht. Der von der Kurbeldekade angezeigte Widerstandswert wird notiert. Der Kompensationsschreiber ist so geschaltet, daß ein Ausschlag nach rechts eine Widerstandsabnahme, d.h. eine Temperaturerhöhung, ein Ausschlag nach links eine Widerstandszunahme des Thermistors, d.h. eine Temperaturerniedrigung in seiner Umgebung, anzeigt.

Das Schreibpapier des Kompensationsschreibers wird senkrecht zur Bewegungsrichtung des Schreibarms bewegt. Die vertikale Bewegungsrichtung des Schreibpapiers

stellt also die Zeitachse dar, während die horizontale Ausschlagsrichtung des

Abbildung V. Aufschmelzkurve des mit Fremdsalz versetzten Glaubersalz-Eis-Eutektikums.

Schreibarms die Temperaturachse bedeutet. Die Geschwindigkeit der Schreibpapierbewegung kann mittels mehrerer Papiervorschübe geregelt werden. Die Abbildung IV zeigt die auf diese Weise aufgenommene Aufschmelzkurve eines reinen salzkryoskopischen Lösungsmittels (Glaubersalz-Eis-Eutektikum), die Abbildung V die einer Fremdschmelzsubstanz (Polymolybdate) enthaltenden Lösung des gleichen salzkryoskopischen Lösungsmittels. Die Einstellung der Kurbeldekade ist jeweils auf dem Schreibpapier angegeben.

Der auf dem Schreibpapier des Kompensationsschreibers ermittelte Schnittpunkt beider geradlinig verlängerter gerader Kurvenäste der Aufschmelzkurve zeigt den Schmelzpunkt der kryoskopischen Lösung an. Er liegt bei einem bestimmten Skalenteilwert der in 100 Skalenteile unterteilten Papierbreite des Schreibers. Dieser Skalenteilwert, um den die Brücke gerade noch verstimmt ist, wird in Ohm umgerechnet; wie man durch Verstellen der Kurbeldekade um 1 Ohm leicht feststellen kann, entspricht in diesem Widerstandsbereich 1 Ohm 11,3 Skalenteilen. Der so ermittelte Widerstandswert wird von dem auf der Kurbeldekade eingestellten Wert, bei dem die Aufschmelzkurve aufgenommen wurde, abgezogen. Man erhält auf diese Weise den sogenannten reduzierten Widerstandswert $R_{red.}$ der Kurbeldekade bei vollkommenem Brückenabgleich (Ausschlag null des Schreibers). Er ist gleich dem Widerstand R des Thermistors.

Ist die Funktion $R = f(T)$ des Thermistors bekannt, kann jetzt die dem Widerstand R entsprechende Temperatur T in seiner nächsten Umgebung berechnet werden.

4. Eichung des Thermistors

A. Ermittlung der Eichfunktion des Thermistors

Zur Eichung des Thermistors muß dessen Funktion $R = f(T)$ bestimmt werden. Dazu wird der Widerstand R des Thermistors bei mehreren genau bekannten Temperaturfixpunkten T in der Brückenschaltung gemessen. Mit den so erhaltenen R - T -Wertepaaren wird mittels einer Näherungsrechnung die gesuchte Funktion $R = f(T)$ des Thermistors berechnet. Diese Funktion hat die allgemeine Form

$$R = A \cdot e^{B/T} \quad 5)$$

A und B sind von Art und Form des Thermistors abhängige "Konstanten". In Wirklichkeit sind A und B jedoch von der Temperatur abhängige Größen. Logarithmiert lautet die Funktion $\log R = \log A + \frac{B}{2,302} \cdot \frac{1}{T}$ oder $\log R = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Mittels mehrerer gemessener R - T -Wertepaare wird nun in guter kubischer Näherung (Abbruch nach dem 4. Glied) für die Funktion $\log R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ eine ganze rationale Funktion dritten Grades der allgemeinen Form

$$\log R = \pm a \pm b \cdot \frac{1}{T} \pm c \cdot \frac{1}{T^2} \pm d \cdot \frac{1}{T^3} \pm \dots \quad 6)$$

berechnet. An Stelle der Gleichung 5) ergibt sich jetzt für die Temperaturabhängigkeit des Thermistorwiderstandes die Gleichung

$$R = \pm a' \cdot e^{\pm b'/T} \pm c'/T^2 \pm d'/T^3 \quad 7)$$

die die realen Verhältnisse mit guter Genauigkeit wiedergibt. Die Koeffizienten a , b , c und d der Gleichung 6) werden mittels der folgenden 4 Gleichungen berechnet:

I. $\sum y = n a + b \sum x + c \sum x^2 + d \sum x^3$	$y = \log R$
II. $\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3 + d \sum x^4$	$x = \frac{1}{T}$
III. $\sum x^2 y = a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4 + d \sum x^5$	$n = \text{Zahl der}$
IV. $\sum x^3 y = a \sum x^3 + b \sum x^4 + c \sum x^5 + d \sum x^6$	Meßpaare

Zur Messung des Thermistorwiderstandes R bei genau bekannt-

ten Temperaturen T (Ermittlung der R-T-Wertepaare) werden folgende Temperaturfixpunkte herangezogen: "Schmelzpunkt" des Glaubersalzes bei $32,383^{\circ}\text{C}$, "Schmelzpunkt" des ternären Gemische von Glaubersalz-Natriumsulfat(Anhydrid)-Natriumchlorid bei $17,878^{\circ}\text{C}$, Schmelzpunkt des Kaliumchlorid-Eis-Eutektikums bei $-10,646^{\circ}\text{C}$, Schmelzpunkt des Bariumnitrat-Eis-Eutektikums bei $-0,689^{\circ}\text{C}$, Schmelzpunkt des Glaubersalz-Eis-Eutektikums bei $-1,126^{\circ}\text{C}$, Schmelzpunkt des Kaliumnitrat-Eis-Eutektikums bei $-2,827^{\circ}\text{C}$.

Die genauen Schmelztemperaturen der letzten drei Fixpunktsysteme wurden bereits mittels des Platinthermometers und einiger international festgesetzter Temperaturfixpunkte ermittelt¹⁰⁾. Als international festgesetzte Temperaturfixpunkte wurden dazu die ersten drei oben aufgeführten, sowie der Schmelz- und der Siedepunkt des Wassers bei 0° bzw. 100°C benutzt.

Das zur Eichmessung verwendete Gefäß ähnelt dem im vorigen Kapitel beschriebenen. Nur fallen der Mantel M_1 und die Zuleitungsrohre Z zum Einblasen der kalten Luft fort. Dafür besitzt der Mantel M_2 einen Schliffhahn, über den er evakuiert werden kann. Er steht also nicht von vornherein unter Vakuum. Weiterhin hat der Meßraum ME zur Aufnahme von ca. 100 ml des Fixpunktgemisches ein größeres Volumen. Dadurch wird eine gute Konstanz der Schmelztemperatur gewährleistet.

Die feste Phase des Fixpunktgemisches wird nicht durch Einblasen kalter Luft, sondern durch Eintauchen des Gefäßes, dessen Mantel zur besseren Wärmeleitung mit Wasserstoff gefüllt ist, in ein Kältebad ausgefroren.

Das Meßgefäß, dessen Mantel jetzt evakuiert ist, hängt während der Eichmessung in einem Thermostatenbad, dessen Temperatur $0,1^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Schmelztemperatur des Fixpunktgemisches liegt. Ein vollständiges Aufschmelzen des Gemische ist nicht notwendig. Es genügt, wenn die Temperatur des Fixpunktgemisches über eine längere Zeit hinaus (ca. eine Stunde lang) konstant bleibt. Man erhält auf dem Papier des Kompensationschreibers bei einem bestimmten Skalenteilwert eine wie mit dem Lineal gezogene Gerade. Durch Subtraktion des vom Kompensationschreiber angezeigten, in Ohm umgerechneten Skalenteilwerts von dem während der Eichmessung auf der Kurbeldekade eingestellten Widerstandswert, erhält man den der Schmelztemperatur T des

Eichgemischs entsprechenden Widerstandswert R des Thermistors. Die Ergebnisse zweier Eichmessungen I und II sind in der Tabelle I (siehe Tabellenanhang) wiedergegeben.

Die mittels dieser sechs R-T-Wertepaare berechnete Eichfunktion des Thermistors lautet:

$$\log R = -2,66121280 + 2,843752441 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} - 4,456779811 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T^2} + 3,553055457 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{T^3} \quad 8)$$

Bei den kryoskopischen Messungen werden die den Schmelztemperaturen T_0 bzw. T des reinen bzw. des mit Fremdschmelzsubstanz der Konzentration c versetzten kryoskopischen Lösungsmittels entsprechenden Widerstandswerte R_0 bzw. R des Thermistors gemessen. $R_0 - R$ ergibt die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung ΔR in Ohm. Diese muß in die Gefrierpunktserniedrigung ΔT in $^{\circ}\text{C}$ umgerechnet werden. Dazu wird der gefundene ΔR -Wert mit dem für den entsprechenden Meßbereich gültigen Differentialquotienten $\frac{dT}{dR}$ der berechneten Thermistorfunktion 8) multipliziert.

Der Differentialquotient $\frac{dT}{dR}$ ist innerhalb des für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum in Frage kommenden Meßbereichs von maximal etwa $0,5^{\circ}\text{C}$ entsprechend ca. 50 Ohm nicht konstant. Er wird mit steigendem Thermistorwiderstand kleiner.

Zur Berechnung der Temperaturdifferenz ΔT aus der gemessenen Widerstandsdifferenz ΔR muß also der Differentialquotient $\frac{dT}{dR}$ der Eichfunktion 8) für den betreffenden Bereich ΔR bekannt sein. Wie die rechnerische Prüfung ergeben hat, genügt es, den für $R_0 + \frac{\Delta R}{2}$ aus einer graphischen Darstellung der Funktion $\frac{dT}{dR} = f(R)$ ermittelten mittleren Differentialquotienten für die Berechnung von ΔT aus der gemessenen Depression ΔR zu benutzen.

Der Differentialquotient für den Bereich ΔR braucht also nicht durch Integration der Funktion $\frac{dT}{dR} = f(R)$ über diesen Bereich ΔR berechnet zu werden.

Den Ausdruck für den Differentialquotienten erhält man durch implizite Differentiation der Eichfunktion 8) zu:

$$\frac{dT}{dR} = \frac{T^4}{2,302584997 \cdot R \cdot (-2,843752441 \cdot 10^3 \cdot T^2) + (2 \cdot 4,456779811 \cdot 10^5 \cdot T - (3 \cdot 3,553055457 \cdot 10^7))} \quad 9)$$

Aus dieser Gleichung werden für den in Frage kommenden Meß-

bereich des Glaubersalz-Eis-Eutektikums für 7 Temperaturen (in Stufen von $0,1^{\circ}\text{C}$) und ihre zugehörigen Widerstandswerte, die aus der Funktion 8) berechnet werden, die Differentialquotienten errechnet (Tabelle II). Diese werden in Abhängigkeit von R in einem Diagramm aufgetragen, wie es die Abbildung VI zeigt.

Aus dieser graphischen Darstellung der Funktion $\frac{dT}{dR} = f(R)$ kann für jeden Wert $R_0 + \frac{\Delta R}{2}$ einer gemessenen Depression ΔR der zugehörige Differentialquotient entnommen und durch Multiplikation mit ΔR die Gefrierpunktserniedrigung ΔT in $^{\circ}\text{C}$ angegeben werden.

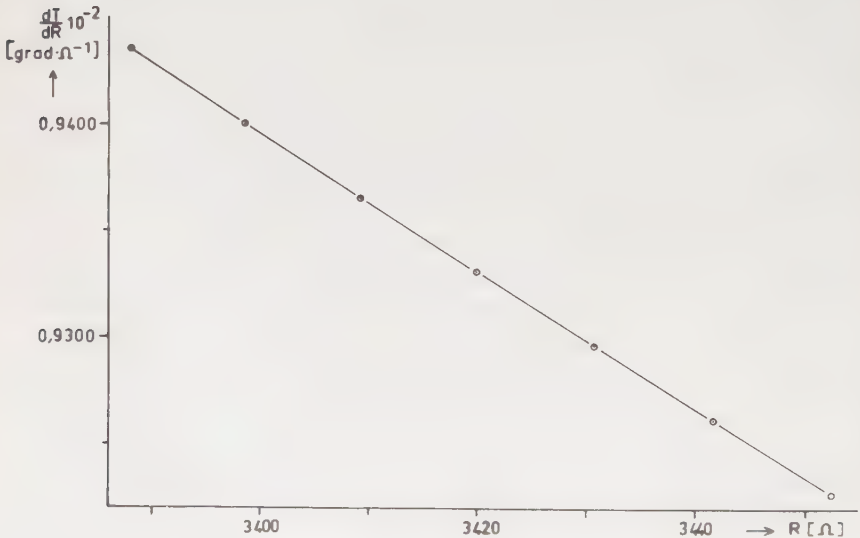


Abbildung VI. Die graphische Darstellung der Funktion $\frac{dT}{dR} = f(R)$ für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum.

B. Die Genauigkeit der Eichung

Die aus der in kubischer Näherung ermittelten Eichfunktion 8) des Thermistors berechneten Widerstands- bzw. Temperaturwerte sind im Durchschnitt mit einem Fehler von 1,0 Ohm bzw.

0,005°C behaftet. Das entspricht einem relativen Fehler von 0,05 %. Man kann diesen Fehler leicht bestimmen, indem man die zur Näherungsrechnung eingesetzten Widerstands- bzw. Temperaturwerte wieder aus der Eichfunktion zurückberechnet.

Der Grund für die größeren Abweichungen zwischen den Thermistorwiderstandswerten der Eichung I und der Eichung II ist in einer geringen Abnahme der Speisespannung durch Selbstentladung der Batterie innerhalb eines Zeitraums von ca. 6 Monaten zu suchen, der zwischen den beiden Eichungen liegt.

Dies bedeutet jedoch lediglich eine Parallelverschiebung der Eichfunktion. Ihr Differentialquotient ändert sich dabei natürlich nicht. Die Parallelverschiebung der Eichfunktion macht sich also bei der Auswertung nicht bemerkbar. Durch Mittelung der Werte beider Eichmessungen I und II wird eine mittlere Eichfunktion III berechnet, die zu beiden parallel verschoben ist.

Der Fehler, der aus der Eichfunktion berechneten $\frac{dT}{dR}$ -Werte beträgt etwa $0,0005 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-6}$ Grad/Ohm, entsprechend 0,05 %. Der dadurch bei der Berechnung der ΔT -Werte auftretende Fehler kann anderen Fehlerquellen gegenüber vernachlässigt werden.

III. Messungen an Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation

1. Glaubersalz-Eis-Eutektikum

A. Physikalische Daten des Glaubersalz-Eis-Eutektikums

Der Schmelzpunkt des Glaubersalz-Eis-Eutektikums liegt bei $-1,126^{\circ}\text{C}$. Er wurde mit Hilfe des Platinthermometers genau bestimmt¹⁰⁾. Nach Untersuchungen von Chrétien¹⁶⁾ und Doucet¹⁷⁾ enthält das Glaubersalz-Eis-Eutektikum 3,94 % Natriumsulfat. 100 g Eutektikum setzen sich demzufolge aus 8,94 g Glaubersalz (entsprechend 3,94 g Na_2SO_4) und 91,06 g Wasser zusammen. Zu 23 g Wasser müssen demnach zur Erreichung der eutektischen Zusammensetzung 2,26 g Glaubersalz gegeben werden (die Lösung ist dann etwa 0,28-molar an Na_2SO_4). Diese enthalten wiederum 1,26 g Wasser. Um die eutektische Zusammensetzung in jedem Falle zu gewährleisten, werden bei den Messungen zu 23 g Wasser stets 3 g Glaubersalz gegeben. Der geringe Überschuß an Glaubersalz fällt bei der Abkühlung vor Erreichung des eutektischen Punktes aus, und macht sich nicht störend bemerkbar. Die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser kann in dem bei den Messungen in Frage kommenden Temperaturbereich von etwa $0,5^{\circ}\text{C}$ als konstant angesehen werden.

Die auf die Fremdstoffkonzentration $c = 0$ extrapolierte molare Gefrierpunktserniedrigung (kryoskopische konstante K_0) des Glaubersalz-Eis-Eutektikums wurde mittels mehrerer Testsubstanzen zu $K_0 = 1,81 \pm 0,04$ ($=2,2\%$) Grad/Mol, bezogen auf 1000g Wasser, bestimmt¹⁰⁾

Die Behauptung von G. Schwarzenbach und Mitarbeitern¹⁸⁾, daß K_0 nicht konstant, sondern von der Ladung der gelösten Fremdionen abhängig sei, konnte einwandfrei widerlegt werden¹⁰⁾.

B. Bereitung der Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation

Die Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation und Konzentration werden durch Einwaage der berechneten Mengen von Natriummolybdat und Wasser und Zugabe einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Dazu wird die der gewünschten Konzentration (Mole $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro 1000 g Wasser) entsprechende Menge an Natriummolybdat auf der Analysenwaage auf 0,1 mg genau in ein 10 cm hohes etwa 3 cm weites gut schließendes Normalschliffwägegläschen eingewogen. Es werden ca. 23 g bidestilliertes Wasser, ebenfalls auf 0,1 mg genau eingewogen, hinzugegeben. Sobald sich alles Natriummolybdat gelöst hat, wird aus einer Mikrobürette die der gewünschten Azidifikation entsprechende Menge an 2 n- bzw. 5 n-Schwefelsäure unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Die so dargestellte Isopolymolybdatlösung wird mit 3 g Glaubersalz versetzt, und ist jetzt zur kryoskopischen Messung bereit.

Da sich die Kondensationsreaktionen in der Lösung in außerordentlich kurzer Zeit abspielen, ist es belanglos, welche Zeitspanne zwischen der Bereitung der Isopolymolybdatlösung und der Messung verstreicht. Zur Prüfung wurden Lösungen gleicher Konzentration und Azidifikation einmal unmittelbar und einmal nach ein- bis sechstägiger Aufbewahrung bei 20° oder 40°C zur Messung gebracht. Es wurde immer die gleiche Teilchenzahl gefunden.

Zur Darstellung der Isopolymolybdatlösungen wurden analysenreine Produkte der Firma Merck verwendet. Die Zusammensetzung des $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprach der Formel. Der Gehalt der verwendeten Schwefelsäure wurde hundertwieder nach dem Quecksilberoxidverfahren unter Verwendung von Phenolphthalein geprüft.

C. Ausführung der Messungen

Vor jeder Messung wird der der Schmelztemperatur T_0 des reinen kryoskopischen Lösungsmittels, in diesem Falle des Glaubersalz-Eis-Eutektikums, entsprechende Widerstandswert R_0 des Thermistors bestimmt. Dazu wird eine Aufschmelzkurve aufgenommen:

Eine Lösung von ca. 3 g Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) in ca. 23 g Wasser wird mittels einer Pipette in den Meßraum ME des trockenen Meßgefäßes gegeben. Das Meßgefäß wird an die Apparatur angeschlossen und der Vibrationsmischer in Gang gesetzt. Dann wird mittels des Gebläses etwa 20 bis 30 Minuten lang kalte Luft von -15 bis -20°C durch den Mantel M_1 geblasen, und zwar solange, bis infolge starker Unterkühlung der Lösung schlagartig Eis ausfällt. Vor dem Ausfallen des Eises beginnt im allgemeinen die Abscheidung des Glaubersalzes. Sollte das einmal nicht der Fall sein, wird die Lösung mit einem Glaubersalzkristall angeimpft.

Sofort nach Ausfallen des Eises wird das Gebläse abgestellt, um die Bildung einer kompakten Eisschicht an der Wandung des Meßraums zu verhindern. Nach Abnahme der Gebläseluftschläuche wird für eine heftige spritzfreie Durchmischung des kryoskopischen Gemenges gesorgt, um ein teilweises Schmelzen des Eises zu ermöglichen.

Hat das Gemenge nach wenigen Minuten eine bestimmte Viskosität erreicht, die erfahrungsgemäß eine Aufschmelzzeit von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden gewährleistet, wird die Rührung so eingestellt, daß gerade eine ausreichende Durchmischung der Lösung erreicht wird. Das Meßgefäß wird bis zum Hals in der Thermostatenflüssigkeit (Äthanol) versenkt, und der Mantel M_2 mittels einer Ölpumpe evakuiert. Die Temperatur der Thermostatenflüssigkeit ($0,9^\circ\text{C}$) liegt $0,2^\circ$ über der Schmelztemperatur der kryoskopischen Lösung.

Jetzt wird bei einer Schreibpapiergeschwindigkeit von 24 cm pro Stunde die Aufschmelzkurve aufgenommen. Anschließend wird der Schnittpunkt beider Kurvenäste auf dem Schreibpapier bestimmt, und daraus in der in Kapitel II,3D beschriebenen Weise der Widerstandswert R_0 des Thermistors ermittelt.

Die Aufschmelzkurve muß auch im Falle des nicht mit Fremdschubstanz versetzten Glaubersalz-Eis-Eutektikums ganz aufgenommen werden, da die Temperatur in der kryoskopischen Lösung während der Messung um etwa $2/1000^\circ\text{C}$ ansteigt, der vertikale Kurvenast also ganz leicht geneigt ist. Da dieser Effekt bei allen Messungen auftritt, wird der hierdurch entstehende geringe Fehler bei der Differenzbildung $R_0 - R = \Delta R$ wieder eliminiert.

Eine Aufschmelzkurve des reinen Glaubersalz-Eis-Eutektikums

zeigt die Abbildung IV.

Im Anschluß an die Bestimmung von R_0 des reinen Glaubersalz-Eis-Eutektikums wird der Thermistorwiderstand R gemessen, welcher der Schmelztemperatur T der vorbereiteten kryoskopischen Meßlösung entspricht. Dazu wird die Aufschmelzkurve in der gleichen Weise aufgenommen. Eine solche Aufschmelzkurve zeigt die Abbildung V.

Die relativ starke Neigung des vertikalen Kurvenastes wird durch die stetige Konzentrationsänderung der Fremdionen in der kryoskopischen Lösung infolge fortlaufenden Aufschmelzens der festen Phase hervorgerufen.

Im Anschluß an jede Messung wird der p_H -Wert der vermessenen Isopolymolybdatlösung mittels einer geeichten Glaselektrode (Einstabmeßkette) und eines p_H -Meters der Firma Knick zur Berücksichtigung der von den H^+ -Ionen der Isopolymolybdatlösung hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung bei etwa $0^\circ C$ genau bestimmt.

Der vom Schreibarm des Kompensationsschreibers angezeigte Skalenteilwert des Schmelzpunktes T_0 bzw. R_0 des reinen Glaubersalz-Eis-Eutektikums muß mindestens alle zwei Tage neu bestimmt werden, da er infolge minimaler Abnahme der Speisespannung der Brücke (durch Selbstentladung der Batterie) täglich um etwa einen Skalenteil abnimmt ("Fixpunktswanderung"). Die minimale Abnahme der Spannung macht sich infolge der großen Meßempfindlichkeit bemerkbar.

Sicherheitshalber wird der Fixpunkt R_0 vor jeder Messung neu bestimmt, indem eine Aufschmelzkurve aufgenommen wird.

Weiterhin weist der vom Kompensationsschreiber angezeigte Skalenteilwert des Fixpunktes eine gewisse statistische Schwankung von etwa ± 1 Skalenteil auf, die wahrscheinlich in der von Mal zu Mal etwas unterschiedlichen Kornbeschaffenheit der festen Phase ihre Erklärung findet.

Der hierdurch und durch die Fixpunktswanderung entstehenden Fehler wird auf maximal $\pm 1,5$ Skalenteile geschätzt.

Die Aufnahme einer Aufschmelzkurve einschließlich des Ausfrierens der festen Phase dauert etwa 2 bis 2 1/2 Stunden.

Meßgefäß, Thermistorrohr und Mischerplatte werden zur Reinigung mit bidestilliertem Wasser gründlich abgespült und mit einem sauberen Leinentuch getrocknet.

D. Auswertung der Messungen

1. Berechnung der kryoskopischen Konstanten K für endliche Konzentrationen

Es wurden Messungen an Isopolymolybdatlösungen folgender Azidifikationen x ausgeführt: $x = 0; 0,9; 1,0; 1,14; 1,33; 1,5; 1,7$ und $1,8$. Zur Ermittlung der Funktion $K = f(c)$ wurden für jede Azidifikation Lösungen folgender molaler Konzentrationen c (Mole $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro 1000 g Wasser) vermessen: $0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ und gegebenenfalls $0,9$ und $1,0$. An Isopolymolybdatlösungen der Azidifikationen $x = 0,9$ bis $1,2$ konnten nur Messungen in Konzentrationsbereichen $c < 0,4 \text{ m}$ vorgenommen werden, da aus stärker konzentrierten Lösungen Isopolymolybdat ausfiel.

Die molale Konzentration an Natriummolybdat (= Konzentration an Molybdän = c_{Mo}) wird aus der Beziehung $c_{\text{Mo}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{L}}}$ berechnet. Hierin ist m die eingewogene Grammange an Natriummolybdat, M dessen Molekulargewicht und m_{L} die Menge Wasser in Gramm, in der das Natriummolybdat gelöst ist.

Die Wassermenge m_{L} setzt sich hauptsächlich aus der eingewogenen und aus der durch die Schwefelsäure eingeführten Wassermenge in Gramm zusammen. Letztere läßt sich mittels der Dichte der Schwefelsäure bekannten Gehaltes aus der in ml zugesetzten Säuremenge leicht berechnen.

Weiterhin müssen noch die Hydratwassermengen des im eutektischen Gemisch enthaltenen Glaubersalzes ($1,26 \text{ g}$ Wasser pro $25,257 \text{ g}$ Eutektikum; vergl. Abschnitt A) und die des eingewogenen Natriummolybdates berücksichtigt werden. Die im eutektischen Gemisch enthaltene Wassermenge ändert sich bei Änderung der Eutektikumsmenge um $0,006 \text{ g}$ Wasser pro $0,11 \text{ g}$ Eutektikum.

Man erhält bei einer Messung den der Schmelztemperatur T_0 bzw. T einer bestimmten Molybdatkonzentration c_{Mo} entsprechenden Widerstandswert R_0 bzw. R des Thermistors. Aus der Differenz $R_0 - R = \Delta R$ ergibt sich die gesuchte Gefrierpunktserniedrigung der Isopolymolybdatlösung bekannter Molybdänkonzentration in Ohm. Durch Multiplikation von ΔR mit dem zugehörigen $\frac{dT}{dR}$ -Wert, der für jeden Widerstand $R_0 + \frac{\Delta R}{2}$ aus der Eichkurve $\frac{dT}{dR} = f(R)$

(Abbildung VI) entnommen wird, erhält man schließlich die gesuchte der Konzentration c_{Mo} entsprechende Gefrierpunktserniedrigung ΔT .

Nach $K = \frac{\Delta T}{c_{Mo}}$ kann die kryoskopische Konstante für jede Molybdänkonzentration berechnet werden.

2. Berücksichtigung der kryoskopischen Wirksamkeit der Wasserstoffionen

Bei der Auswertung der Meßergebnisse ergibt sich zumindest für Isopolymolybdatlösungen hoher Azidifikation folgende Schwierigkeit:

Mit zunehmender Azidifikation einer Isopolymolybdatlösung steigt deren Wasserstoffionenkonzentration stark an. Die Wasserstoffionen sind selbstverständlich kryoskopisch wirksam. Sinkt der p_H -Wert einer Isopolymolybdatlösung unter den Wert $p_H = 4,0$ ($x = 1,33$) ab, so muß der Beitrag der Wasserstoffionen zur gemessenen Gesamtgefrierpunktserniedrigung berücksichtigt werden.

Dieser Beitrag der Wasserstoffionen zur Gesamtdpression bei Lösungen größerer Azidifikation wurde von allen Autoren, die bisher kryoskopische Untersuchungen an Isopolymolybdatlösungen in der Glaubersalzschmelze vorgenommen haben, entweder falsch oder garnicht berücksichtigt^{5) 9b)}. Dies führte natürlich zu falschen Aussagen über den Kondensationsgrad der Isopolymolybdate in Lösungen größerer Azidifikation.

In der vorliegenden Arbeit wurde die kryoskopische Wirksamkeit ΔR_H der Wasserstoffionen empirisch ermittelt. Es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen ΔR_H mehrerer verdünnter Schwefelsäurelösungen verschiedenen p_H -Werts im Glaubersalz-Eis-Eutektikum gemessen. Dazu werden etwa 23 ml der Schwefelsäure mit 3 g Glaubersalz versetzt. Mit dieser Lösung wird nach dem Ausfrieren der festen Phase eine Aufschmelzkurve wie üblich aufgenommen, und im Anschluß daran der p_H -Wert der Lösung bei 0°C gemessen.

Aus der graphischen Darstellung der Funktion $\Delta R_H = f(p_H)$ der Schwefelsäurelösungen läßt sich bei Kenntnis des p_H -Werts einer untersuchten Isopolymolybdatlösung am Aufschmelzpunkt des Glaubersalz-Eis-Eutektikums bei etwa 0°C die durch die Wasserstoffionen verursachte Gefrierpunktserniedrigung ΔR_H entnehmen.

Setzt man strenge Additivität der Einzelgefrierpunktserniedrigungen zur gemessenen Gesamtgefrierpunktserniedrigung ΔR voraus, so ergibt sich die von den Isopolymolybdaten bewirkte Gefrierpunktserniedrigung ΔR_{Mo} zu $\Delta R_{Mo} = \Delta R - \Delta R_H$.

Zur Prüfung dieser Methode wurden Natriumchloridlösungen gleicher Konzentration einmal mit und einmal ohne Schwefelsäurezusatz vermessen. Die von den Wasserstoffionen hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung ΔR_H wurde in der eben beschriebenen Weise ermittelt und berücksichtigt. Der Vergleich der nach $K = \frac{\Delta R_{Mo}}{c}$ (ΔR_{Mo} entspricht jetzt ΔR_{NaCl}) berechneten kryoskopischen Konstanten K der angesäuerten mit der nicht angesäuerten

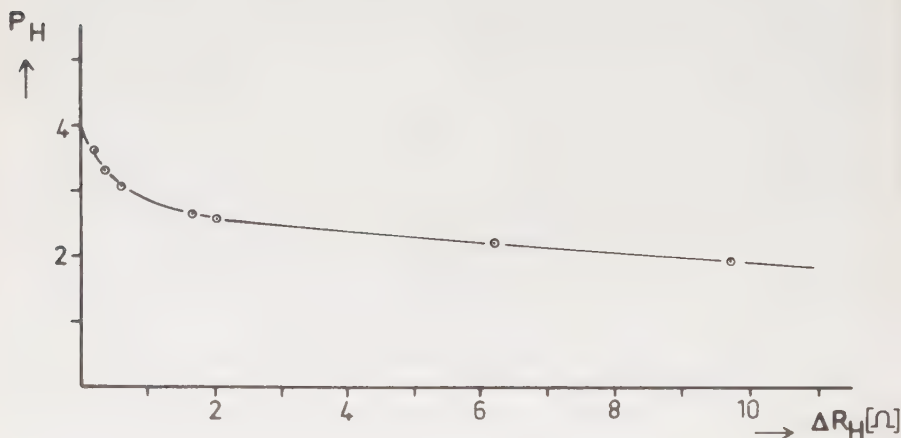


Abbildung VII. Die graphische Darstellung der korrigierten Funktion $\Delta R_H = f(p_H)$

Natriumchloridlösung zeigte bei Lösungen bis zu einem p_H -Wert von etwa 2,8 gute Übereinstimmung. Bei Lösungen mit kleineren p_H -Werten traten Abweichungen auf. Der aus der graphischen Darstellung der Funktion $\Delta R_H = f(p_H)$ ermittelte, von der Gesamtgefrierpunktserniedrigung subtrahierte Wert ΔR_H der Wasserstoffionen erwies sich als etwas zu groß. Wahrscheinlich liegt hier keine strenge Additivität der Einzeldepressionen zur Gesamtd Depression vor.

Die Funktion wurde für kleinere p_H -Werte entsprechend korrigiert. Sie ist in der Abbildung VII dargestellt.

Wegen der Unkenntnis über die Art der Zusammensetzung der Gesamtgefrierpunktserniedrigung aus den Einzelgefrierpunktserniedrigungen der verschiedenen Ionenarten, wird diese Methode der Berücksichtigung der von den Wasserstoffionen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung natürlich mit einem gewissen Fehler behaftet sein. Er wird umso größer werden, je kleiner der p_H -Wert der untersuchten Isopolymolybdatlösung ist.

Bei Messungen an Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,5$ tritt dieser Fehler nicht auf. Bei Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,6$ wird er auf maximal 5 %, bei solchen der Azidifikation $x = 1,7$ und $1,8$ auf maximal 5 - 10 % geschätzt. Messungen an Lösungen größerer Azidifikationen werden zu ungenau und wurden infolgedessen nicht ausgeführt.

In der Tabelle III sind die Meßwerte und die nach $K = \frac{\Delta T}{c_{Mo}}$ berechneten kryoskopischen Konstanten aller untersuchter Isopolymolybdatlösungen zusammengestellt.

Bei Isopolymolybdatlösungen größerer Azidifikationen wurde die von den Wasserstoffionen bewirkte Gefrierpunktserniedrigung mittels der korrigierten Funktion $\Delta R_H = f(p_H)$ in der oben beschriebenen Weise berücksichtigt.

3. Ermittlung der kryoskopischen Konstanten K'_0 und des mittleren Kondensationsgrads p

Stellt man die berechneten kryoskopischen Konstanten K einer Isopolymolybdatlösung bestimmter Azidifikation in Abhängigkeit von den zugehörigen Konzentrationen c_{Mo} graphisch dar, so erhält man eine Gerade $K = K'_0 + a c_{Mo}$. Ihr Schnittpunkt mit der K -Achse ($c_{Mo} = 0$) ergibt den gesuchten Wert der kryoskopischen Konstante K'_0 des Glaubersalz-Eis-Eutektikums für die Isopolymolybdatlösung bestimmter Azidifikation.

Aus dieser Konstanten K'_0 und der für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum bei der Teilchenzahl $i = 1$ geltenden molaren Gefrierpunktserniedrigung $K_0 = 1,18 \pm 0,04 \text{ Grad/Mol}^{10)}$ kann mit $\frac{K_0}{K'_0} = \frac{1}{i} = p$ die mittlere Teilchenzahl i bzw. der mittlere Kondensationsgrad p in der untersuchten Isopolymolybdatlösung berechnet werden. Die Tabelle IV gibt eine Aufstellung der für die untersuchten Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation berechneten mittleren Kondensationsgrade p der Isopoly-

molybdatationen.

Für die Berechnung wurde der Wert $K_0 = 1,82$ Grad/Mol der molaren Gefrierpunktserniedrigung des Glaubersalz-Eis-Eutektikums benutzt. Man erhält ihn bei der Extrapolation auf die Konzentration $c = 0$ der in üblicher Weise ermittelten Funktion $K = f(c)$ einer Natriummolybdatlösung der Azidifikation $x = 0$.

Die graphischen Darstellungen der Funktionen $K = f(c)$ für die untersuchten Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation x zeigt die Abbildung VIII.

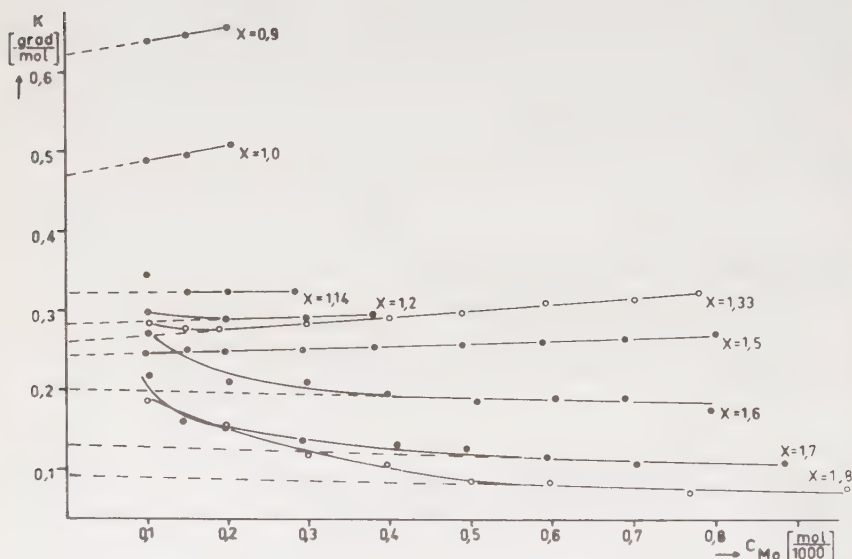


Abbildung VIII. Die graphischen Darstellungen der Funktionen $K = f(c)$ der untersuchten Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation.

4. Die Genauigkeit der Messungen

Der bei allen Messungen durch die statistische Schwankung und die Wanderung des vom Kompensationsschreiber angezeigten Fixpunktsskalenteilwertes auftretende absolute maximale Fehler wird auf 1,5 Skalenteile entsprechend 0,13 Ohm geschätzt. Dieser Fehler macht sich bei kleinen Gefrierpunktserniedrigungen ΔR ,

also bei Messungen an Lösungen geringerer Konzentration am stärksten bemerkbar. Der K-Wert einer Isopolymolybdatlösung der Molybdänkonzentration $c_{Mo} = 0,1$ (kleinste vermessene Konzentration) ist daher mit einem relativ großen maximalen absoluten Fehler von 0,01 Grad/Mol entsprechend einem relativen Fehler von 4 % belastet. Aber bereits bei einer Lösung der Molybdänkonzentration $c_{Mo} = 0,4$ beträgt dieser Fehler nur noch 0,003 Grad/Mol entsprechend 1,2 %. Bei noch größeren Molybdänkonzentrationen wird der Fehler noch kleiner.

Für die K'_O -Werte resultiert aus der maximal möglichen Abweichung der Geraden $K = f(c)$ von ihrer wahrscheinlichen Lage, in der sie im Diagramm durch die Meßpunkte gelegt sind, ein maximaler absoluter Fehler von etwa 0,05 Grad/Mol entsprechend einem relativen Fehler von etwa 2%.

Alle K'_O - bzw. p-Werte von Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 0,9$ bis 1,5 sind mit diesem maximalen relativen Fehler von 2 % belastet. Bei den K'_O - bzw. p-Werten von Isopolymolybdatlösungen der Azidifikationen $x = 1,6$ bzw. $x = 1,7$ und 1,8 muß wegen der Ungenauigkeit bei der Berücksichtigung der durch die Wasserstoffionen hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung mit einem relativen Fehler von maximal 5 % bzw. 5 - 10 % gerechnet werden.

Alle anderen bei der Substanzeinwaage, beim Ablesen der Meßwerte usw. auftretenden Fehler können demgegenüber vernachlässigt werden.

E. Messungen unter Zugabe von Phosphationen

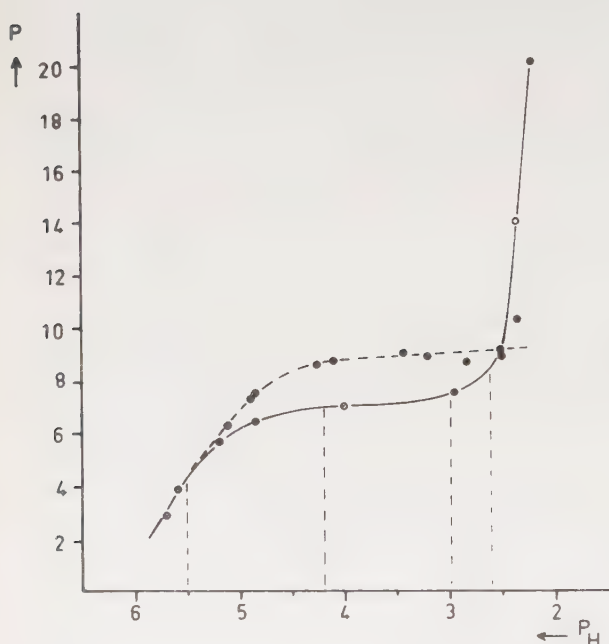
Es wurden Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation (verschiedenen p_H -Werts), die einen Zusatz von Phosphationen in Form von primärem bzw. sekundärem Natriumphosphat enthielten, salzkryoskopisch untersucht.

Das Natriumphosphat wird zusammen mit dem Natriummolybdat und dem Wasser eingewogen, und die klare Lösung anschließend mit der der gewünschten Azidifikation entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt. Die infolge der Heteropolysäurebildung gelb gefärbten Lösungen werden in der üblichen Weise salzkryoskopisch untersucht.

Wie die Messungen zeigen, bewirkt der Zusatz von Phosphat-

ionen zu der Isopolymolybdatlösung in einem p_H -Bereich von $p_H = 2,5 - 5,5$ erwartungsgemäß nicht eine der Zunahme der Fremdteilchen entsprechende Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung, sondern es wird eine Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung, entsprechend einer Abnahme der Teilchenzahl in der Isopolymolybdatlösung, beobachtet, da die Isopolymolybdatationen

mit den Phosphationen zu größeren Heteropolysäurekomplexen zusammentreten. Der mittlere Kondensationsgrad der Teilchen in einer Isopolymolybdatlösung steigt also bei Zusatz von Phosphationen.



Abbildungung IX. Die Abhängigkeit des mittleren Kondensationsgrads p der Teilchen in einer Polymolybdatlösung vom p_H -Wert der Lösung mit (---) und ohne (—) Phosphationenzusatz.

(ausgezogene Linie). Die zugehörigen Meßwerte sind in Tabelle IV und V aufgeführt.

Wie die Abbildung IX zeigt, nimmt der mittlere Kondensationsgrad in einer Polymolybdatlösung mit Phosphationenzusatz infolge Heteropolysäurebildung mit steigendem Säurezusatz (fal-

Die Abbildung IX zeigt den salzkryoskopisch in einer Polymolybdatlösung gefundenen mittleren Kondensationsgrad p der Teilchen in Abhängigkeit vom p_H -Wert der Lösung einmal mit (gestrichelte Linie) und einmal ohne Phosphationenzusatz

lendem p_H -Wert der Lösung) zunächst zu, und erreicht bei einem p_H -Wert von etwa 4 mit einem Wert von $p = 9$ einen Grenzwert. Im Gegensatz dazu steigt der niedrigere mittlere Kondensationsgrad in einer Isopolymolybdatlösung (ohne Phosphationenzusatz!) beim Ansäuern über einen p_H -Wert von etwa 2,6 hinaus weiter stark an.

Erwartet wurde entsprechend einer Heteropolysäure der Formel $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ein Kondensationsgrad von $p = 12$. Anscheinend liegt hier jedoch ein Gleichgewicht zwischen dieser Heteropolysäure und ihren Dissoziationsprodukten vor.

Die Messungen ergaben weiterhin, daß bei Phosphationenzusatz der mittlere Kondensationsgrad in der Lösung bei einem P:Mo-Verhältnis von 1:12 sein Maximum hat. Bei P:Mo-Verhältnissen, die größer (1:9) bzw. kleiner (1:15) waren, wurden kleinere mittlere Kondensationsgrade (von 8,3 bzw. 8,2) gefunden.

2. Messungen in anderen salzkryoskopischen Lösungsmitteln

A. Glaubersalzschnmelze

Zur Prüfung der Messungen Byé's wurden mittels der oben beschriebenen neuen kryoskopischen Meßanordnung auch Messungen an Isopolymolybdatlösungen der Azidifikationen $x = 1,33$; $1,14$ und $1,5$ in der Glaubersalzschnmelze bei $32,38^{\circ}\text{C}$ vorgenommen.

Dazu wurden ca. 36 g Glaubersalz und die der gewünschten Molybdänkonzentration entsprechende Menge an Natriummolybdat in ein Normalschliffwägegläschen genau eingewogen. Die Mischung wurde bis zum vollständigen Aufschmelzen des Glaubersalzes in einem Thermostatenbad auf $+ 40^{\circ}\text{C}$ erwärmt, und die so entstandene Molybdatlösung mit der der gewünschten Azidifikation entsprechenden Menge an 5 n- bzw. 10 n-Schwefelsäure versetzt.

Nach dem Ausfrieren der festen Phase (Glaubersalz) wurde in der üblichen Weise eine Aufschmelzkurve aufgenommen.

Es stellte sich heraus, daß die Messungen Byé's im Azidifikationsbereich $x = 1,14 - 1,5$ nur für Isopolymolybdatlösungen der Konzentration $c_{\text{Mo}} \ll 0,4$ reproduziert werden konnten. Aus konzentrierteren Lösungen fiel infolge der großen Natriumsulfatkonzentration der kryoskopischen Lösungen während der Aufnahme der Aufschmelzkurven stets Isopolymolybdat aus.

Graphisch dargestellt haben die von Byé für Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,14 - 1,5$ in der Glaubersalzschnmelze ermittelten Funktionen $K = f(c)$ einen gekrümmten Kurvenverlauf, wie ihn die Abbildung X für die Azidifikation $x = 1,5$ zeigt.

Es konnte jeweils nur der in der Abbildung X durchgehend gezeichnete Kurventeil reproduziert werden. Eine Reproduktion des von Byé angegebenen, gestrichelt gezeichneten geradlinigen Kurventeils, der allein eine Extrapolation auf die Konzentration $c_{\text{Mo}} = 0$ und damit eine Aussage über den mittleren Kondensationsgrad erlauben würde, war daher bei allen untersuchten Isopoly-

molybdatlösungen der Azidifikationen $x = 1,14 - 1,5$ nicht möglich.

Bei Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x > 1,5$ gelangte Byé, wie bereits erwähnt, infolge ungenügender Berücksichtigung der von den Wasserstoffionen bewirkten Gefrierpunkts-erniedrigung zu fehlerhaften Aussagen über den Kondensations-grad.

Eine Extrapolation des gekrümmten Kurvenastes auf die Konzentration $c_{Mo} = 0$, wie Byé sie vorgenommen hat, und eine Aussage mittels des so erhaltenen K'_0 -Wertes über den Kondensationsgrad der Teilchen in der Lösung, ist nicht exakt, da der

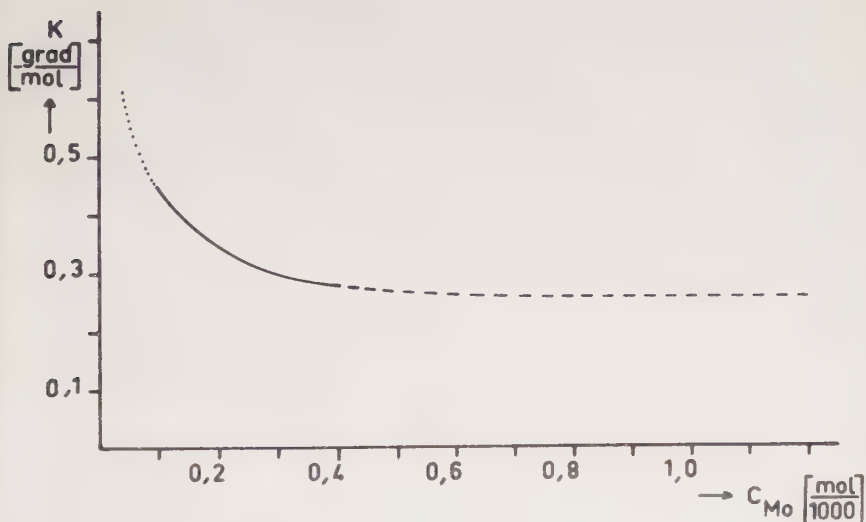


Abbildung X. Die graphische Darstellung der Funktion $K = f(c)$ für eine Isopolymolybdatlösung der Azidifikation $x = 1,5$ (Glaubersalzschmelze).

Verlauf der Funktion bei sehr kleinen Molybdänkonzentrationen nicht bekannt ist. Selbst bei Kenntnis dieses Kurvenverlaufs ist der Schluß, daß hier nur eine einzige Teilchenart bestimmten Kondensationsgrads (nämlich $p = 4$) vorliegt, sicherlich falsch. Der stark gekrümmte Verlauf der Kurve, der eine Zunahme der Teilchenzahl mit abnehmender Konzentration anzeigt, läßt darauf schließen, daß hier vielmehr höher kondensierte Teilchen

in kleinere Teilchen, wahrscheinlich HMoO_4^- -Ionen, zu dissoziieren beginnen.

Wie salzkryoskopische Messungen von H.Schroth mittels einer weiter verbesserten kryoskopischen Meßanordnung gezeigt haben, tritt ein derartiger gekrümmter Verlauf der Funktion $K = f(c)$, d.h. eine Dissoziation in kleinere Teilchen, bei kleinen Molybdänkonzentrationen ($c_{\text{Mo}} < 0,1 \text{ m}$) auch im Glaubersalz-Eis-Eutektikum auf¹⁹⁾.

In Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x > 1,5$ macht sich dieser Effekt im Glaubersalz-Eis-Eutektikum schon bei Konzentrationen $c_{\text{Mo}} < 0,5 \text{ m}$ bemerkbar.

Hieraus kann man schließen, daß die Funktion $K = f(c)$ für die Glaubersalzschnmelze bei sehr kleinen Konzentrationen c_{Mo} , etwa den in der Abbildung X gepunktet gezeichneten Verlauf haben wird. Wie man sieht, ist eine Extrapolation dieses Kurvenastes auf die Konzentration $c_{\text{Mo}} = 0$ sinnlos.

Diese Aufspaltung höher kondensierter Isopolymolybdatationen in niedriger kondensierte Teilchen (wahrscheinlich HMoO_4^- -Ionen) nimmt offenbar mit der Temperatur zu und mit der Molybdänkonzentration ab, wie das auch zu erwarten ist. Sie beginnt in der Glaubersalzschnmelze ($32,38^\circ\text{C}$) bei Molybdänkonzentrationen von $c_{\text{Mo}} < 0,6 \text{ Mol pro } 1000 \text{ g H}_2\text{O}$, während sie im Glaubersalz-Eis-Eutektikum ($-1,12^\circ\text{C}$) erst bei Konzentrationen von $c_{\text{Mo}} < 0,1 \text{ m}$ deutlich beobachtet wird.

B. Natriumnitrat- bzw. Natriumchlorid-Eis-Eutektikum

Es wurde der Versuch unternommen, dieses Verhalten der Isopolymolybdatationen bei noch tieferen Temperaturen (unter -1°C) zu studieren. Dazu sollten Messungen an Isopolymolybdatlösungen im Natriumnitrat-Eis-Eutektikum bei $-17,46^\circ\text{C}$ oder im Natriumchlorid-Eis-Eutektikum bei $-21,10^\circ\text{C}$ durchgeführt werden.

Wie die Versuche ergaben, sind die Natriumisopolymolybdate bei diesen tiefen Temperaturen in den entsprechenden salzkryoskopischen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Beim Ausfrieren der festen Phase (Eis) fiel sofort der größte Teil der Isopolymolybdate mit aus, so daß auf Messungen bei diesen tiefen Temperaturen verzichtet werden mußte.

Die Verwendung von Eis-Kaliumsalz-Eutektika, etwa des

Kaliumnitrat-Eis-Eutektikums, dessen Schmelzpunkt bei $-2,83^{\circ}\text{C}$ liegt, führt ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg, da die Kaliumisopolymolybdate wesentlich schwerer löslich sind als die entsprechenden Natriumsalze und schon bei Zimmertemperatur aus ihren Lösungen auszufallen beginnen.

IV. Diskussion der Meßergebnisse

Die Abbildung XI zeigt die Abhängigkeit des mittels der beschriebenen salzkryoskopischen Methode gefundenen mittleren Kondensationsgrads p der Teilchen $\text{Mo}_p\text{O}_y^{z-}$ in einer Isopolymolybdatlösung ($c_{\text{Mo}} > 0,1 \text{ m}$) von deren Azidifikation x (vergl. auch Abbildung IX).

Die Kondensation der Molybdatteilchen in der Lösung nimmt mit steigender Azidifikation ständig zu. Sie findet zunächst

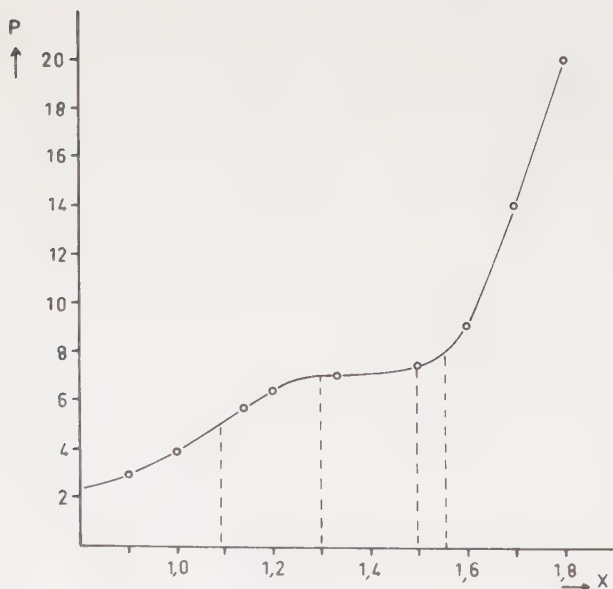


Abbildung XI. Die Abhängigkeit des mittleren Kondensationsgrads p der Teilchen in einer Isopolymolybdatlösung von deren Azidifikation x .

bei einer Azidifikation von $x = 1,3$ ($p_H = 4,2$) mit einem mittleren Kondensationsgrad der Teilchen von $p=7$ ihr Ende. Der mittlere Kondensationsgrad bleibt bei weiterem Ansäuern konstant. Wird jedoch eine Azidifikation von $x = 1,5$ ($p_H = 3$) überschritten, so setzt ein weiterer starker Kondensationsvorgang ein. Eine geringe Steigerung der Azidifikation bewirkt

jetzt eine starke Vergrößerung des mittleren Kondensationsgrads in der Isopolymolybdatlösung.

Die Abbildung XI läßt klar erkennen, daß die Kondensation in einer Isopolymolybdatlösung größerer Azidifikation ($x > 1,5$) weit über die Stufe eines Hepta- oder Oktamolybdates hinausgeht und nicht, wie aus Byé's Untersuchungen hervorgeht, bei einer Azidifikation von $x = 1,14$ mit einem mittleren Kondensationsgrad von $p = 7$ ihr Maximum hat, nach dessen Überschreiten durch weitere Säurezugabe ($x > 1,5$) wieder ein Abbau dieser Isopolymolybdatteilchen erfolgen soll.

Die in der Abbildung XI dargestellten Meßergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven, die auf Grund ihrer Diffusionsmessungen bereits die Existenz eines 24-fach kondensierten Teilchens in Bereichen größerer Azidifikation vorausgesagt hatten.

Weiterhin steht dieser Befund in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die man bei der Untersuchung anderer Isopolysäuresysteme, z.B. dem der Chromsäure gewonnen hat.

Da die kryoskopische Methode nur die Messung eines mittleren Kondensationsgrads der Teilchen in der kryoskopischen Lösung erlaubt, können, falls ein Gleichgewicht zwischen mehreren Teilchen verschiedenen Kondensationsgrads vorliegt, ohne weiteres keine genauen Aussagen über deren Zahl und Kondensationsgrad gemacht werden. Ein derartiges Gleichgewicht zwischen mehreren Teilchen liegt in Isopolymolybdatlösungen wahrscheinlich vor.

Die Konstanz des mittleren Kondensationsgrads $p = 7$ der Teilchen in der Isopolymolybdatlösung im Azidifikationsbereich $x = 1,3 - 1,5$ ($p_H = 4,2 - 3$), d.h. das Auftreten einer Stufe in der graphischen Darstellung der Funktion $p = f(x)$, legt die Vermutung nahe, daß hier entweder das Gleichgewicht stark zugunsten eines einzigen Teilchens verschoben ist, oder daß hier hauptsächlich zwei Teilchen miteinander im Gleichgewicht stehen, die sich in ihrem Kondensationsgrad nur wenig unterscheiden.

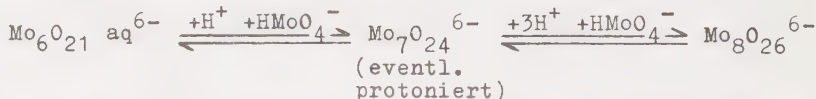
Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Untersuchungsmaterials darf das Auftreten eines Heptamolybdates $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ als erstes im Molybdänisopolysäuresystem faßbares Kondensationspro-

dukt als gesichert gelten. Man kann es sich aus primär gebildeten ringförmigen hexameren Teilchen $\text{Mo}_6\text{O}_{21} \text{aq}^{6-}$ durch Anlagerung eines weiteren HMoO_4^- -Teilchens an die Ringöffnung entstanden denken.

Somit besteht erstens die Möglichkeit, daß im Azidifikationsbereich $x = 1,3 - 1,5$ hauptsächlich nur dieses Heptamolybdatteilchen $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (wahrscheinlich in protonierter Form als $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ bzw. $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$) existiert. In Isopolymolybdatlösungen kleinerer Azidifikation ($x < 1,3$) wird es wahrscheinlich im Gleichgewicht mit den Ionen HMoO_4^- und $\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}^{6-}$, aus denen es entstanden sein dürfte, vorliegen..

Für diese Möglichkeit sprechen die chromatographischen Untersuchungen von Ch. Thieme²⁰⁾, aus denen hervorgeht, daß in Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,3 - 1,5$ ($p_H = 4 - 3$) nur ein einziges, wahrscheinlich heptamer Teilchen existiert. In Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x < 1,3$ ($p_H > 4$) konnte Thieme die Existenz von Monomolybationen nachweisen. Ihre Konzentration nimmt mit steigendem p_H -Wert zu.

Eine weitere, der ersteren sehr ähnliche Deutungsmöglichkeit liegt in der Annahme, daß in Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x = 1,3 - 1,56$ die Kondensation über die Stufe des Heptamolybdat hinausgeht, und zwar unter Bildung eines oktameren Teilchens $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}$, dessen Existenz ebenfalls zur Diskussion steht. Das Oktamolybdat kann man sich leicht aus dem Heptamolybdat durch Anlagerung eines HMoO_4^- -Ions entstanden denken. Es würde also in einer Isopolymolybdatlösung der Azidifikation $x = 1,3 - 1,56$ ($p_H = 4,2 - 2,6$) ein Gleichgewicht zwischen folgenden Teilchen herrschen:



Nimmt man an, daß dieses Gleichgewicht stark zugunsten des Oktamolybdat verschoben ist, so findet der salzkryoskopisch gefundene mittlere Kondensationsgrad von $p = 7$ eine gute Erklärung.

Die Existenz eines ringförmigen $\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}^{6-}$ -Ions in Isopolymolybdatlösungen der Azidifikation $x < 1,5$ erscheint besonders auf Grund von konduktometrischen und kryoskopischen Titrationen dieser Lösungen mit Orthotellursäure^{21) 19)}, bei denen Tellur-Molybdän-Komplexe im Verhältnis $\text{Te}:\text{Mo} = 1:6$ und $1:12$ ge-

funden wurden, sehr wahrscheinlich. Diese Komplexe kann man sich durch Einbau des Tellurs in den vom $\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{aq}^{6-}$ gebildeten Ring bzw. durch Einlagerung der Tellursäure zwischen zwei ringförmige hexamere Teilchen entstanden denken.

Mit der Bildung von heptameren Teilchen $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (in protonierter Form) aus primär entstehenden weniger stabilen ringförmigen hexameren Teilchen $\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{aq}^{6-}$ unter Anlagerung von HMoO_4^- bzw. der Bildung von oktameren Teilchen $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{6-}$, die hauptsächlich mit heptameren Teilchen und in geringem Maße mit den Ionen $\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{aq}^{6-}$ und HMoO_4^- im Gleichgewicht stehen, wird also die erste Reihe der im Molybdänisopolysäuresystem ablaufenden Kondensationsvorgänge ihren Abschluß finden.

Die kryoskopischen Messungen zeigen deutlich, daß oberhalb der Azidifikation $x = 1,5$ ($p_{\text{H}} \leq 3$) in nicht zu verdünnten Isopolymolybdatlösungen ($c_{\text{Mo}} > 0,2 \text{ m}$) eine weitere starke Kondensation einsetzt.

Wie Untersuchungen von Ch. Thieme⁷⁾ gezeigt haben, müssen in stärker sauren Lösungen der Azidifikation $x > 1,5$ dodekamere Molybdatationen als Gleichgewichtsanteil vorliegen; denn nach Thieme können sich in Lösungen dieser Azidifikation "Einschlußkomplexe" von Methylrot in Dodekamolybdatationen bilden.

In Übereinstimmung mit der Beobachtung von Thieme läßt sich die starke Kondensation oberhalb der Azidifikation $x = 1,5$ dadurch deuten, daß in diesem Gebiet Gleichgewichte zwischen den Polymolybdatationen, die sich vom ringförmigen Hexamolybdat ableiten und einem Dodekamolybdat bestehen.

In noch stärker sauren Isopolymolybdatlösungen ($x > 1,7$) bilden sich offensichtlich noch höher kondensierte Polymolybdatationen, wie das aus dem Anstieg des mittleren Kondensationsgrads bis auf $p = 20$ bei einer Azidifikation von $x = 1,8$ hervorgeht. Ob in diesem Azidifikationsbereich definierte Teilchen, etwa Ikositetramolybdatationen vorliegen, kann auf Grund der kryoskopischen Messungen nicht entschieden werden: Eventuell muß hier aber auch mit einer kontinuierlichen Kondensation der Polymolybdatteilchen über die Stufe des Dodekamolybdatats hinaus gerechnet werden.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit an Isopolymolybdatlösungen mit Phosphationenzusatz vorgenommenen Messungen können im einzelnen noch nicht gedeutet werden.

Wie die Abbildung IX zeigt, beginnt die Bildung eines oder mehrerer Phosphor-Molybdatkomplexe in einer phosphathaltigen Polymolybdatlösung bei einem p_H von etwa 5,5 an merklich zu werden. Im p_H -Bereich $p_H = 4,2 - 2,6$ wird in diesen Lösungen ein mittlerer Kondensationsgrad von etwa $p = 9$ gefunden.

Die Phosphor-Molybdatkomplexe bilden sich anscheinend an Stelle des stabilen Heptamolybdations. Über den Bildungsmechanismus dieser Komplexe in schwächer sauren Lösungen lassen sich noch keine Aussagen machen. Die Tatsache, daß der mittlere Kondensationsgrad in einer phosphathaltigen Polymolybdatlösung bei einem Mischungsverhältnis 1 P pro 12 Mo am größten ($p = 9$) ist, deutet darauf hin, daß die Bildung eines 1-Phosphor-12-Molybdat-

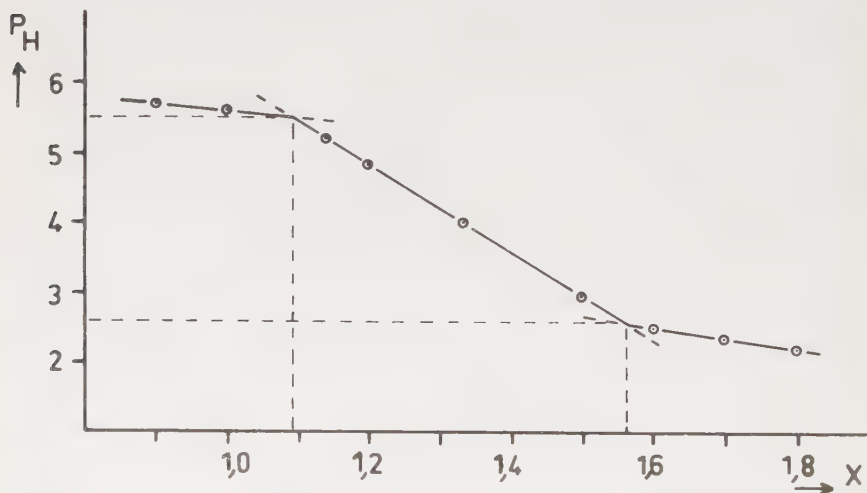


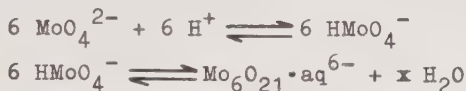
Abbildung XII. Die Abhängigkeit des p_H -Werts einer Isopolymolybdatlösung ($c_{Mo} = 0,2 \text{ m}$) von ihrer Azidifikation x .

komplexes begünstigt ist. In stärker sauren Lösungen der Azidifikation $x \geq 1,5$ ($p_H < 3$) könnte die Bildung eines 1-Phosphor-12-Molybdatkomplexes analog der Bildung des von Thieme gefundenen "Methylroteinschlußkomplexes" dadurch erklärt werden, daß ein HPO_4^{2-} in ein Dodekamolybdat eingebaut wird.

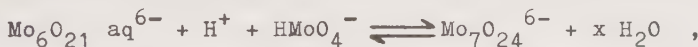
Daß die Kondensationsvorgänge im Molybdänisopolysäuresystem in zwei verschiedenen Hauptabschnitten verlaufen, von denen der erste bei der Azidifikation von $x = 1,1$ ($p_H = 5,5$) beendet ist, der andere bei der Azidifikation $x = 1,56$ ($p_H = 2,6$)

beginnt, zeigt die Abbildung XII. In ihr ist der in einer Isopolymolybdatlösung ($c_{\text{Mo}} = 0,2 \text{ m}$) gemessene p_{H} -Wert in Abhängigkeit von der Azidifikation x der Lösung aufgetragen. Die genannten Wertepaare treten in der Kurve als Knickpunkte deutlich hervor.

Bei einem p_{H} -Wert von etwa 5,5 ist die unter starkem Verbrauch an Wasserstoffionen erfolgende Bildung des primären Kondensationsprodukts $\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq}^{6-}$ beendet. Nimmt man an, daß sich dieses im Gleichgewicht mit HMoO_4^- befindet, so kann ein mittlerer Kondensationsgrad von $p = 4,5$ resultieren (vergl. Abbildung IX):



Bei weiterer Säurezugabe nimmt der p_{H} -Wert der Lösung stärker ab, indem die primär entstandenen Hexamolybdatteilchen jetzt mit noch vorhandenen HMoO_4^- unter Verbrauch von weit weniger Wasserstoffionen zu Heptamolybdatteilchen zusammentreten:



aus denen dann eventuell in einer weiteren Reaktion Oktamolybdatteilchen entstehen.

Am zweiten Knickpunkt bei $p_{\text{H}} = 2,6$ ($x = 1,56$) beginnt, vielleicht unter Bildung eines 12-fach bzw. 24-fach kondensierten Teilchens, der zweite stark konzentrationsabhängige Kondensationsvorgang ebenfalls unter starkem Wasserstoffionenverbrauch.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Untersuchungsergebnisse geben keinen Hinweis für die Existenz eines tetrameren Teilchens $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$.

Alle hier angestellten Überlegungen gelten nur für Isopolymolybdatlösungen der Konzentrationen (Mole MoO_4^{2-} pro 1000 g Wasser) $c_{\text{Mo}} > 0,1 \text{ m}$. In verdünnteren Lösungen sind alle zwischen den Isopolymolybdatationen und den HMoO_4^- -Ionen herrschenden Gleichgewichte stark zugunsten der letzteren verschoben.

tionsvorgängen ein. Der mittlere Kondensationsgrad der Teilchen steigt bei den hier untersuchten Lösungen (maximale Azidifikation $x = 1,8$) bis auf $p = 20$.

Da der Kondensationsgrad in Lösungen der Azidifikation $x > 1,5$ kontinuierlich ansteigt, können die kryoskopischen Messungen die Frage nach der Existenz diskreter Dodeka- bzw. Iko-sitetramolybdationen nicht entscheiden. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß die Kondensation in stärker sauren Lösungen, bis zum isoelektrischen Punkt hin, kontinuierlich erfolgt.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Untersuchungsergebnisse geben keinen Hinweis für die Existenz eines tetrameren Teilchens.

VI. Tabellenanhang und Literaturhinweise

Temperaturfixpunkt	Messung I R [Ohm]	Messung II R [Ohm]	R [Ohm]
Glaubersalzschmelze: 32,383°C = 305,543°K	1310,0	1313,2	1311,6
Ternäres Gemisch:Glaubersalz-Natriumsulfat-Natriumchlorid: 17,878°C = 291,038°K	1944,7	1947,9	1946,3
Bariumnitrat-Eis-Eutektikum: -0,689°C = 272,471°K	3378,0	3385,7	3381,9
Glaubersalz-Eis-Eutektikum: -1,126°C = 272,034°K	3424,8	3430,6	3427,7
Kaliumnitrat-Eis-Eutektikum: -2,827°C = 270,333°K	3612,7	3620,4	3616,6
Kaliumchlorid-Eis-Eutektikum: -10,646°C = 262,514°K	4652,9	4663,0	4658,0

Tabelle I. Meßwerte zur Berechnung der Eichfunktion $\log R = f(1/T)$ des Thermistors.

T [°K]	R [Ohm]	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{\text{Grad}}{\text{Ohm}} \right]$
272,4	3388,1	-0,9436
272,3	3398,7	-0,9401
272,2	3409,4	-0,9366
272,1	3420,0	-0,9331
272,0	3430,8	-0,9296
271,9	3441,6	-0,9262
271,8	3452,4	-0,9227

Tabelle II. Werte zur graphischen Darstellung der Funktion $\frac{dT}{dR} = f(R)$ des Thermistors für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum.

Azidifikation $x = 0$

p_H	$\Delta R [\text{Ohm}]$	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{\text{Grad}}{\text{Ohm}} \right]$	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$	$c_{\text{Mo}} \left[\frac{\text{Mol}}{1000\text{g}} \right]$	$K \left[\frac{\text{Grad}}{\text{Mol}} \right]$
7,0	10,41	0,9386	0,0977	0,0499	1,957
	22,26	0,9366	0,2085	0,1012	2,060
	35,14	0,9345	0,3284	0,1510	2,175
	48,31	0,9324	0,4504	0,1972	2,284
	63,75	0,9298	0,5927	0,2474	2,396
	79,23	0,9274	0,7348	0,2954	2,487

Azidifikation $x = 0,9$

5,74	7,07	0,9385	0,0664	0,1037	0,640
5,7	10,32	0,9379	0,0968	0,1499	0,646
5,7	14,04	0,9373	0,1316	0,2002	0,657

Azidifikation $x = 1,0$

5,63	5,28	0,9394	0,0496	0,1012	0,490
5,6	7,92	0,9389	0,0744	0,1503	0,496
5,6	11,17	0,9384	0,1048	0,2056	0,510

Azidifikation $x = 1,14$

5,24	3,68	0,9397	0,0346	0,1002	0,345
5,21	5,19	0,9394	0,0488	0,1508	0,323
5,2	7,01	0,9391	0,0658	0,2032	0,324
5,2	9,74	0,9387	0,0914	0,2834	0,323

Azidifikation $x = 1,2$

4,83	3,21	0,9398	0,0302	0,1013	0,298
4,87	6,07	0,9393	0,0570	0,1974	0,289
4,85	9,24	0,9388	0,0868	0,2980	0,291
4,85	11,95	0,9383	0,1121	0,3803	0,295

Azidifikation $x = 1,33$

4,0	3,10	0,9398	0,0291	0,1021	0,285
3,98	5,60	0,9394	0,0526	0,1892	0,278
3,98	4,38	0,9396	0,0412	0,1475	0,279
4,07	9,01	0,9388	0,0846	0,2984	0,283
4,0	12,44	0,9382	0,1167	0,4014	0,291
3,98	15,55	0,9377	0,1458	0,4908	0,297
3,96	19,46	0,9371	0,1824	0,5936	0,307
4,03	23,47	0,9364	0,2198	0,7026	0,313
4,01	26,83	0,9358	0,2511	0,7819	0,321

Azidifikation $x = 1,5$

p_H	ΔR [Ohm]	ΔR_H [Ohm]	ΔR_{Mo} [Ohm]	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{Grad}{Ohm} \right]$	ΔT [°C]	$c_{Mo} \left[\frac{Mol}{1000g} \right]$	$K \left[\frac{Grad}{Mol} \right]$
3,16	3,10	0,49	2,61	0,9398	0,0245	0,0993	0,247
3,09	4,56	0,58	3,98	0,9395	0,0374	0,1495	0,250
2,93	5,99	0,80	5,19	0,9393	0,0488	0,1963	0,248
3,04	8,46	0,62	7,84	0,9389	0,0736	0,2944	0,250
3,02	11,02	0,67	10,35	0,9384	0,0971	0,3829	0,254
2,98	14,19	0,71	13,48	0,9379	0,1264	0,4915	0,257
2,93	17,04	0,80	16,25	0,9375	0,1523	0,5890	0,259
2,91	20,27	0,84	19,43	0,9369	0,1820	0,6911	0,263
2,93	23,82	0,80	23,03	0,9363	0,2156	0,8014	0,269

Azidifikation $x = 1,6$

2,75	4,08	1,15	2,93	0,9399	0,0275	0,1010	0,273
2,55	6,68	2,21	4,47	0,9392	0,0419	0,2019	0,208
2,59	8,60	1,90	6,70	0,9389	0,0629	0,2987	0,211
2,53	10,55	2,35	8,20	0,9385	0,0769	0,3971	0,194
2,50	12,56	2,61	9,95	0,9382	0,0934	0,5082	0,184
2,52	14,55	2,43	12,12	0,9379	0,1137	0,6041	0,188
2,53	16,19	2,35	13,84	0,9376	0,1299	0,6885	0,189
2,40	18,19	3,54	14,65	0,9372	0,1373	0,7956	0,172

Azidifikation $x = 1,7$

2,48	5,18	2,79	2,39	0,9394	0,0225	0,1024	0,219
2,40	6,04	3,59	2,45	0,9393	0,0230	0,1447	0,159
2,39	6,88	3,72	3,16	0,9391	0,0297	0,1984	0,150
2,39	7,99	3,72	4,27	0,9389	0,0401	0,2918	0,137
2,40	9,29	3,59	5,70	0,9387	0,0536	0,4078	0,131
2,40	10,27	3,59	6,68	0,9386	0,0627	0,4957	0,127
2,32	11,45	4,42	7,03	0,9384	0,0660	0,5951	0,111
2,28	12,75	4,90	7,85	0,9382	0,0737	0,7045	0,105
2,26	15,24	5,13	10,11	0,9378	0,0948	0,8855	0,107

Tabelle III. (vergl. auch Seite 49 und 51)

Zusammenstellung der Meßwerte aller im Glaubersalz-Eis-Eutektikum untersuchten Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation. ($x = \text{Mole } H^+ \text{ pro Mol } MoO_4^{--}$)

Azidifikation $x = 1,8$

p_H	$\Delta R [Ohm]$	$\Delta R_H [Ohm]$	$\Delta R_{Mo} [Ohm]$	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{Grad}{Ohm} \right]$	$\Delta T [^{\circ}C]$	$c_{Mo} \left[\frac{Mol}{1000g} \right]$	$K \left[\frac{Grad}{Mol} \right]$
2,35	6,11	4,12	1,99	0,9386	0,0187	0,1003	0,186
2,33	7,73	4,38	3,35	0,9383	0,0314	0,1983	0,158
2,25	8,92	5,27	3,65	0,9382	0,0342	0,2998	0,114
2,25	9,80	5,27	4,53	0,9380	0,0425	0,3975	0,107
2,16	11,03	6,46	4,57	0,9378	0,0429	0,5018	0,085
2,17	11,60	6,28	5,32	0,9377	0,0499	0,5966	0,084
2,00	14,11	8,63	5,48	0,9373	0,0514	0,7700	0,067
1,98	16,39	8,98	7,41	0,9369	0,0694	0,9353	0,074

Tabelle III (Fortsetzung).

$x \left[\frac{H^+}{MoO_4^{2-}} \right]$	p_H	$K'_O \left[\frac{Grad}{Mol} \right]$	p
0	7,0	1,820	1,0
0,90	5,7	0,623	2,9
1,00	5,6	0,470	3,9
1,14	5,2	0,322	5,7
1,20	4,85	0,283	6,4
1,33	4,0	0,260	7,0
1,50	2,95	0,243	7,5
1,60	2,5	0,20	9,1
1,70	2,35	0,13	14,0
1,80	2,2	0,09	20,0

Tabelle IV. Zusammenhänge zwischen der Azidifikation x , dem p_H -Wert ($c_{Mo} = 0,2$ m), der auf $c_{Mo} = 0$ extrapolierten kryoskopischen Konstanten K'_O und dem mittleren Kondensationsgrad p bei den untersuchten Isopolymolybdatlösungen.

Zugabe von Na_2HPO_4

x	p_H	$\Delta R [Ohm]$	$\Delta R_H [Ohm]$	$\Delta R_{Mo} [Ohm]$	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{Grad}{Ohm} \right]$	$\Delta T [^{\circ}C]$	$c_{Mo} \left[\frac{Mol}{1000g} \right]$	$K \left[\frac{Grad}{Mol} \right]$	p
1,50	4,85	4,99	-	4,99	0,9378	0,0468	0,1950	0,240	7,5
1,60	4,10	4,31	-	4,31	0,9380	0,0404	0,1951	0,207	8,7
1,70	3,20	4,67	0,46	4,21	0,9380	0,0395	0,1954	0,202	8,9
1,80	2,51	6,89	2,59	4,30	0,9380	0,0403	0,1950	0,207	8,7

Tabelle V. Meßwerte bei Phosphationenzugabe.

Zugabe von NaH_2PO_4

x	p_H	$\Delta R [\text{Ohm}]$	$\Delta R_H [\text{Ohm}]$	$\Delta R_{\text{Mc}} [\text{Ohm}]$	$\frac{dT}{dR} 10^{-2} \left[\frac{\text{Grad}}{\text{Ohm}} \right]$	$\Delta T [^\circ\text{C}]$	$c_{\text{Mc}} \left[\frac{\text{Mol}}{1000\text{g}} \right]$	$K \left[\frac{\text{Grad}}{\text{Mol}} \right]$	p
1,33	5,12	6,06	-	6,06	0,9376	0,0568	0,1995	0,285	6,3
1,40	4,89	5,13	-	5,13	0,9378	0,0481	0,1966	0,245	7,3
1,50	4,26	4,31	-	4,31	0,9379	0,0404	0,1946	0,208	8,6
1,60	3,44	4,38	0,29	4,09	0,9379	0,0384	0,1935	0,198	9,0
1,65	2,82	5,29	0,99	4,30	0,9378	0,0403	0,1958	0,206	8,6
1,75	2,35	7,73	4,15	3,58	0,9374	0,0336	0,1953	0,172	10,5

Tabelle V. (Fortsetzung)

1) F. Ullik

Liebigs Ann. Chem. 144, 205 und 320 (1867), 153, 373 (1870)

2) I. Lindqvist

Nova Acta Regiae Soc.Sci.Upsaliensis Ser.IV, Vol 15 Nr.1 (1950)

3) G. Jander, K.F. Jahr und W. Heukeshoven

Z. anorg. allg. Chem. 194, 383 (1930)

4) E. Darmois und J. Périn

C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 177, 764 (1923)

5) J. Byé

Ann. Chim. 20, 463 (1945)

6) I. Lindqvist

Ark. Kemi 2, 325 und 349 (1950)

Acta chem. scand. 4, 551 (1950)

Vergl. 2)

7) Ch. Thieme

Dissertation, Freie Universität Berlin (1962)

8) G. Leuschke

Dissertation, Freie Universität Berlin (1960)

9) a. K. Grashoff und H. Hahn

Z. analyt. Chem. 186, 132 (1962)

b. J. Beltrán Martínez und F. Puerta Cabanés

Anal. Fisic. Quim. 751 (1961)

- 10) K. Wegener
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1961)
- 11) H. Ressel
Dissertation, Technische Universität Berlin (1961)
- 12) R. Löwenherz
Z. phys. Chem. 18, 71 (1895)
P. Souchay
Ann. Chim. 18, 169 (1943)
K.F. Jahr und R. Kubens
Z. Elektrochem. 56, 65 (1952)
E. Kordes et al.
Z. Elektrochem. 55, 600 (1951), 62, 594 und 914 (1958)
E. Darmois
Bull. Soc. chim. France 39, 621, 1515 (1926)
J. Livingston, R. Morgan und H.K. Benson
Z. anorg. Chem. 56, 262 (1907)
E. Cornec und H.J. Muller
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 194, 1735 (1932)
K. F. Jahr et al.
Z. anorg. Chem. 270, 240 und 257 (1952)
E. Darmois et al.
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 177, 726 (1923), 195, 786 (1932)
- 13) R. Haase
Z. Naturforsch. 8a, 380 (1953)
- 14) Y. Doucet
Rev. Sci. 91, 19 (1953)
- 15) J.A. Becker, C.B. Green und J.L. Pearson
Elektr. Eng. Trans. 65, 711 (1946)
- 16) P. Chrétien
Ann. Chim. 12, 143 (1929)
- 17) Y. Doucet
Thèses 77 (1942)
- 18) G. Schwarzenbach und G. Parissakis
Helv. Chim. Acta 41, 2042 und 2425 (1958)
- 19) H. Schroth
Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)
- 20) Ch. Thieme
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1958)
- 21) M. Dilla
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1964)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. K. F. J a h r , auf dessen Anregung diese
Arbeit entstand, möchte ich für sein reges Inter-
esse und seine ständige Unterstützung bei der
Durchführung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Die vorliegende Arbeit wurde vom November
1961 bis Dezember 1963 am Institut für Anorganische
Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung
von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r angefertigt.

L e b e n s l a u f

Am 1.11.1935 wurde ich, Klaus Wegener, als Sohn des Versicherungskaufmanns Erich Wegener und seiner Ehefrau Elly, geborene Marohn, in Berlin-Charlottenburg geboren. Nach der Einschulung im September 1942 besuchte ich die Volksschulen in Berlin-Charlottenburg, Driesen-Vordamm/Pommern, Berlin-Britz und die Albert-Einstein-Schule in Berlin-Neukölln, an der ich am 11.2.1955 die Reifeprüfung bestand.

Am 21.4.1955 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, und legte dort am 18.6.1958 die Diplomvorprüfung und am 10.10.1961 die Diplomprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit "Salzkryoskopische Untersuchungen über die kryoskopische Konstante K_0 " fertigte ich vom Juli 1960 bis Juli 1961 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr an. Im November 1961 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Seit dem 1.10.1962 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Broser, Engel, Honerjäger, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Manecke, Mehnert, Plieth, Reuter, Schenk, Stranski, Ueberreiter, Vetter und Weischedel.

